

10/592,974

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/051044

International filing date: 09 March 2005 (09.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP
Number: 04101144.6
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 11 April 2005 (11.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04101144.6

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Anmeldung Nr:
Application no.: 04101144.6
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 19.03.04
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4002 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Faserreaktive Farbstoffe, deren Herstellung und deren Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PL PT RO SE SI SK TR LI

Faserreaktive Farbstoffe, deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft faserreaktive Farbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben oder Bedrucken von textilen Fasermaterialien.

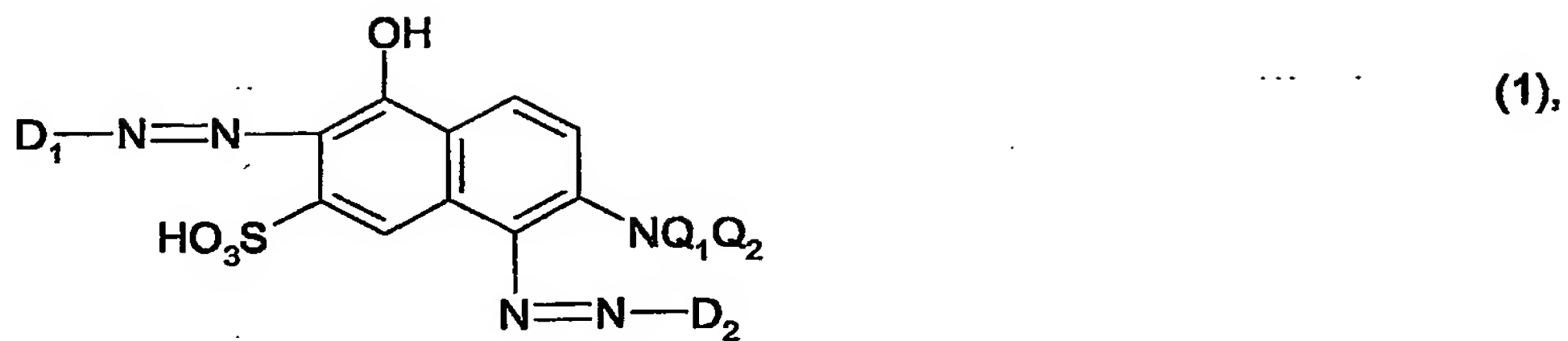
Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen, welche verbesserte Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Applikation, aufweisen.

Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. Von den bekannten Farbstoffen werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Die neuen Farbstoffe sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilitäten auszeichnen, und ausserdem sollten die nicht auf der Faser fixierten Anteile leicht auswaschbar sein. Sie sollten ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass mit den weiter unten definierten neuen Farbstoffen die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl sind,

D_1 den Rest einer Diazokomponente bedeutet, die ihrerseits ein Mono- oder Disazofarbstoff ist oder diesen enthält,

D_2 die Bedeutung von D_1 hat oder für einen Rest der Formel



steht, worin

$(Q_3)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy und Sulfo steht und

Z_1 ein Rest der Formel

$-SO_2-Y$ (3a),

$-NH-CO-(CH_2)_m-SO_2-Y$ (3b),

$-CONH-(CH_2)_n-SO_2-Y$ (3c),

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$ (3d) oder

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (3e)

ist,

Y Vinyl oder einen Rest $-CH_2-CH_2-U$ bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, m und n unabhängig voneinander die Zahlen 2, 3 oder 4 sind, und

Hal Halogen ist.

Als C₁-C₄-Alkyl kommen für Q₁, Q₂ und Q₃ unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, in Betracht. Die Alkylreste Q₁ und Q₂ können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl, vorzugsweise Hydroxy, Sulfo, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Reste.

Bevorzugt bedeutet einer der Reste Q₁ und Q₂ Wasserstoff und der andere der Reste Q₁ und Q₂ einen der zuvor genannten, gegebenenfalls substituierten C₁-C₄-Alkylreste.

Besonders bevorzugt sind Q₁ und Q₂ Wasserstoff.

Als C₁-C₄-Alkoxy kommt für Q₃ z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy oder tert.-Butoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

Als Halogen kommt für Q₃ z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Bevorzugt steht (Q₃)₀₋₃ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy oder Sulfo.

Hal steht z.B. für Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

Als Abgangsgruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl oder -OSO₃H und besonders bevorzugt -OSO₃H.

Beispiele für geeignete Reste Y sind dementsprechend Vinyl, β-Brom- oder β-Chlorethyl, β-Acetoxyethyl, β-Benzoyloxyethyl, β-Phosphatoethyl, β-Sulfatoethyl und β-Thiosulfatoethyl.

Y steht bevorzugt unabhängig für Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere Vinyl oder β -Sulfatoethyl.

m und n bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3.

Besonders bevorzugt ist m die Zahl 3.

Besonders bevorzugt ist n die Zahl 2.

Bevorzugt bedeutet Z_1 einen Rest der Formel (3a), (3b) oder (3c), insbesondere der Formel (3a) oder (3c) und ganz besonders der Formel (3a), wobei für die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

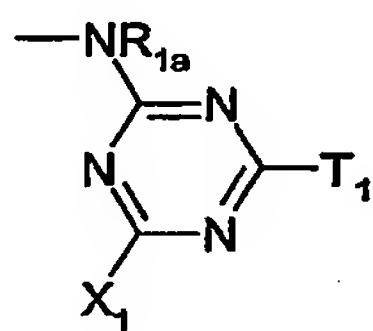
Als Substituenten des Restes D_1 kommen die für Azofarbstoffe üblichen Substituenten in Betracht. Als Beispiele seien die folgenden genannt: C_1 - C_4 -Alkyl, worunter Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl zu verstehen ist; C_1 - C_4 -Alkoxy, worunter Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy zu verstehen ist; Hydroxy- C_1 - C_4 -Alkoxy; Phenoxy; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_6 -Alkanoylamino, wie z.B. Acetylamino, Hydroxyacetylamino, Methoxyacetylamino oder Propionylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Hydroxy, Sulfo, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Benzoylamino; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkoxy-carbonylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenoxy-carbonylamino; Amino; gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Cyano, Halogen, Sulfo, Sulfato, Phenyl oder Sulfo-phenyl substituiertes N- C_1 - C_4 -Alkyl- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, wie z.B. Methylamino, Aethylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, β -Cyanoethylamino, β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoethylamino, γ -Sulfo-n-propylamino, β -Sulfatoethylamino, N-Ethyl-N-(3-Sulfo-benzyl)-amino, N-(β -Sulfoethyl)-N-benzylamino; Cyclohexylamino; gegebenenfalls im Phenylteil durch Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Halogen oder Sulfo substituiertes N-Phenylamino oder N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino; C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, z.B. Methoxy- oder Ethoxy-carbonyl; Trifluoromethyl; Nitro; Cyano; Halogen, worunter generell z.B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor zu

verstehen ist; Ureido; Hydroxy; Carboxy; Sulfo; Sulfomethyl; Carbamoyl; Carbamido; Sulfamoyl; gegebenenfalls im Phenylteil durch Sulfo oder Carboxy substituiertes N-Phenylsulfamoyl oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylsulfamoyl; Methyl- oder Äthylsulfonyl; oder C₁-C₄-Alkylsulfonylamino.

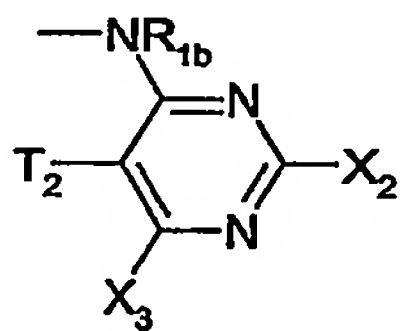
Als Substituenten des Restes D₁ kommen auch faserreaktive Reste in Betracht.

Unter faserreaktiven Resten, wie z.B. die oben genannten Reste der Formeln (3a) bis (3e), sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Die faserreaktiven Reste sind in der Regel direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden. Geeignete faserreaktive Reste sind beispielsweise solche, die mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest enthalten oder worin die genannten Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest, wie z.B. einen Vinylrest, enthalten.

Ein in D₁ enthaltener faserreaktiver Rest entspricht z.B. der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e) oder der Formel



(3f) oder

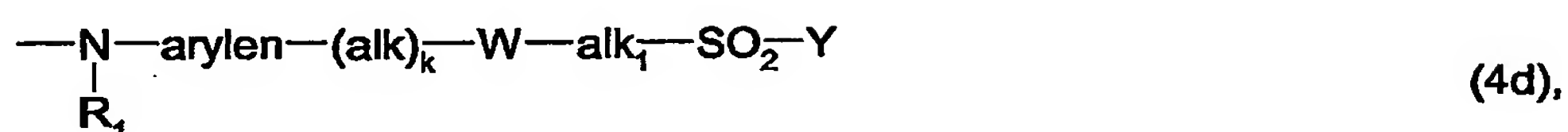


(3g),

worin

X₁ Halogen, 3-Carboxypyridin-1-yl oder 3-Carbamoylpyridin-1-yl bedeutet,

T₁ unabhängig die Bedeutung von X₁ hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel



steht, worin

R_1 , R_{1a} und R_{1b} unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl sind,

R_2 Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano

substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder einen Rest $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---alk---SO}_2\text{---Y} \end{array}$ bedeutet,

R_3 Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe $-\text{SO}_2\text{---Y}$ ist,

alk und alk_1 unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkylen sind,

arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet,

Q ein Rest $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}_1-$ ist, worin R_1 die oben angegebene Bedeutung hat,

W für eine Gruppe $-\text{SO}_2\text{---NR}_2$, $-\text{CONR}_2$ oder $-\text{NR}_2\text{CO}-$ steht, worin R_2 die oben angegebene Bedeutung hat,

Y die oben genannte Bedeutung und Bevorzugung hat,

Y_1 für eine Gruppe $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$ oder $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ steht und Hal die oben genannte Bedeutung und Bevorzugung hat,

k die Zahl 0 oder 1 ist,

X_2 Halogen oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl,

X_3 Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl und

T_2 Wasserstoff, Cyano oder Halogen bedeuten.

R_1 , R_{1a} und R_{1b} stehen unabhängig voneinander je bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R_2 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl und besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl. Insbesondere bevorzugt ist R_2 Wasserstoff.

R_3 bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

Steht T_1 für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kann dieser beispielsweise Hydroxy; C_1 - C_4 -Alkoxy; gegebenenfalls durch z.B. Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C_1 - C_4 -Alkylthio; Amino; ein- oder zweifach durch C_1 - C_8 -Alkyl substituiertes Amino, wobei das Alkyl gegebenenfalls durch z.B. Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl, insbesondere durch Sulfo oder Hydroxy, weitersubstituiert ist und ein- oder mehrfach durch den Rest -O- unterbrochen sein kann; Cyclohexylamino; Morpholino; N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, Phenylamino oder Naphthylamino, wobei das Phenyl oder Naphthyl jeweils durch z.B. C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert sein kann und das Alkyl gegebenenfalls durch z.B. Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist, bedeuten.

Beispiele für geeignete nicht-faserreaktive Substituenten T_1 sind Amino, Methylamino, Ethylamino, β -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- β -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoethylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Chlorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

Als nicht-faserreaktiver Substituent hat T_1 vorzugsweise die Bedeutung C_1 - C_4 -Alkoxy, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C_1 - C_4 -Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise am Phenylring substituiertes N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Substituenten T_1 sind Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N- β -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- β -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoethylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino oder N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino.

X_1 bedeutet bevorzugt Halogen, z.B. Fluor, Chlor oder Brom und insbesondere bevorzugt Chlor oder Fluor.

T_2 , X_2 und X_3 als Halogen bedeuten z.B. Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor oder Fluor.

X_2 als C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl bedeutet z.B. Ethylsulfonyl oder Methylsulfonyl und insbesondere Methylsulfonyl.

X_3 als C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet z.B. Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso- oder tert.-Butyl und insbesondere Methyl.

X_2 und X_3 sind bevorzugt unabhängig voneinander Chlor oder Fluor.

T_2 bedeutet bevorzugt Cyano oder Chlor.

Bei alk und alk₁ handelt es sich unabhängig voneinander z.B. um einen Methylen-, Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

Bevorzugt stehen alk und alk₁ unabhängig voneinander je für einen C₁-C₄-Alkylenrest und insbesondere bevorzugt für einen Ethylenrest oder Propylenrest.

arylen ist vorzugsweise ein unsubstituierter oder z.B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituierter 1,3- oder 1,4-Phenylene- und besonders bevorzugt ein unsubstituierter 1,3- oder 1,4-Phenylene-.

Q steht vorzugsweise für -NH- oder -O- und insbesondere bevorzugt für -O-.

W bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, insbesondere eine Gruppe der Formel -CONH-.

k steht bevorzugt für die Zahl 0.

Die Reaktivreste der Formeln (4a) bis (4f) sind vorzugsweise solche, worin W eine Gruppe der Formel -CONH-, R₁, R₂ und R₃ je Wasserstoff, Q der Rest -O- oder -NH-, alk und alk₁ unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylene unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylene, Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl, Y₁ -CHBr-CH₂Br oder -CBr=CH₂ und k die Zahl 0 bedeuten.

Ein in D₁ enthaltener faserreaktiver Rest entspricht bevorzugt einem Rest der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), worin Y Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, Hal Brom, R_{1a} Wasserstoff, m und n unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3, X₁ Halogen, T₁ C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino bedeuten, oder T₁ für einen faserreaktiven Rest der Formel

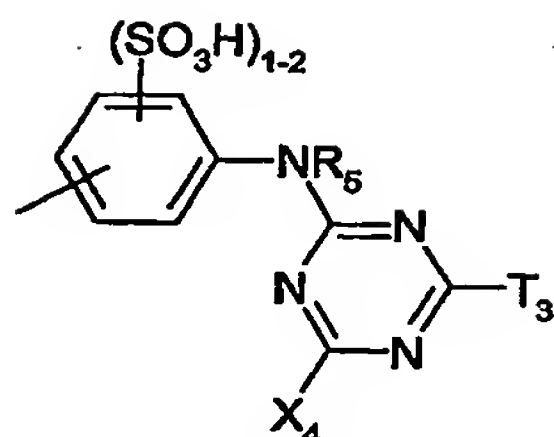


insbesondere (4c') oder (4d'), steht, worin

(R₄)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo und insbesondere aus der Gruppe Methyl Methoxy und Sulfo steht, Y die oben angegebene Bedeutung hat, und Y₁ für eine Gruppe -CH(Br)-CH₂-Br oder -C(Br)=CH₂ steht.

Im Fall der Reste der Formeln (4a') und (4b') ist Y bevorzugt β-Chlorethyl. Im Fall der Reste der Formeln (4c') und (4d') ist Y bevorzugt Vinyl oder β-Sulfatoethyl.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Farbstoffe, worin D₁ einem Rest der Formel

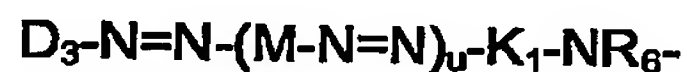


(5)

entspricht, worin

R_5 die oben für R_1 , R_{1a} und R_{1b} angegebene Bedeutung und Bevorzugung hat,
 X_4 die oben für X_1 angegebene Bedeutung und Bevorzugung hat, und insbesondere Chlor
 bedeutet, und

T_3 für einen Monoazo- oder Disazoaminorest der Formel



(6) oder



(7)

steht, worin

D_3 der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe ist, M den Rest einer
 Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeutet, K_1 der Rest einer
 Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder
 Acetessigsäurearylamid-Reihe ist, R_6 die oben für R_1 , R_{1a} und R_{1b} angegebene Bedeutung
 und Bevorzugung hat und u die Zahl 0 oder 1 ist, wobei D_3 , M und K_1 bei Azofarbstoffen
 übliche Substituenten tragen können.

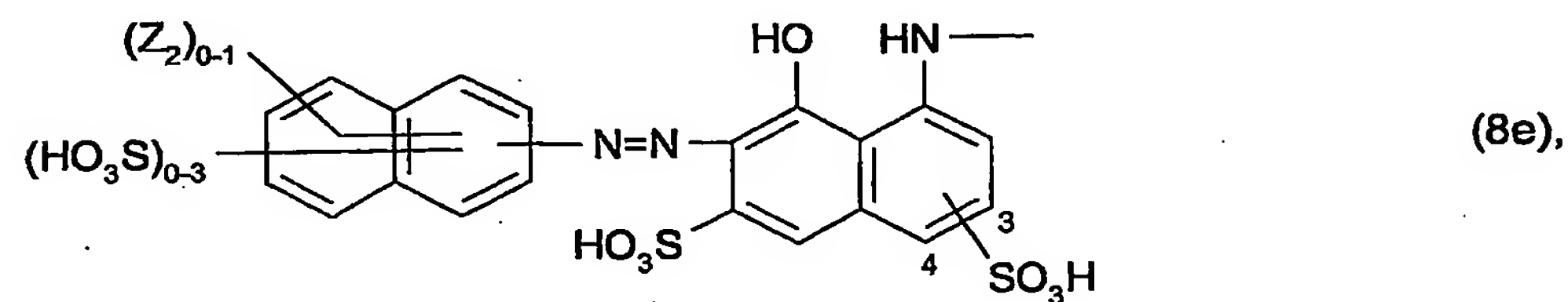
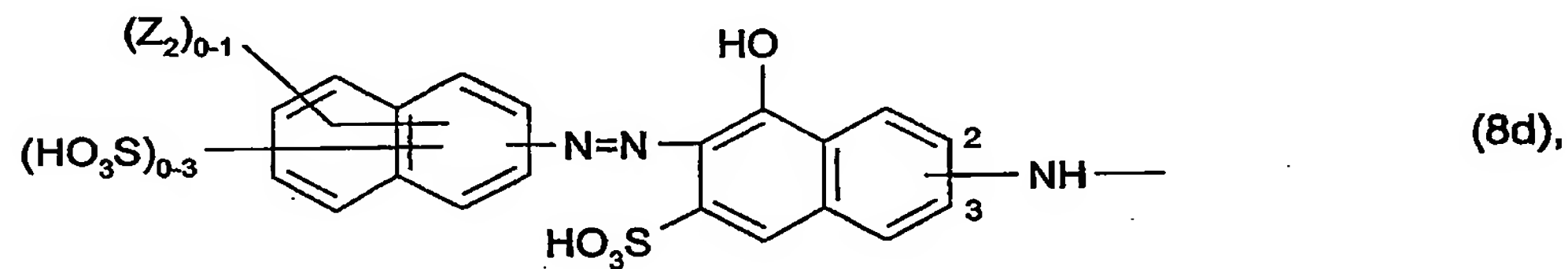
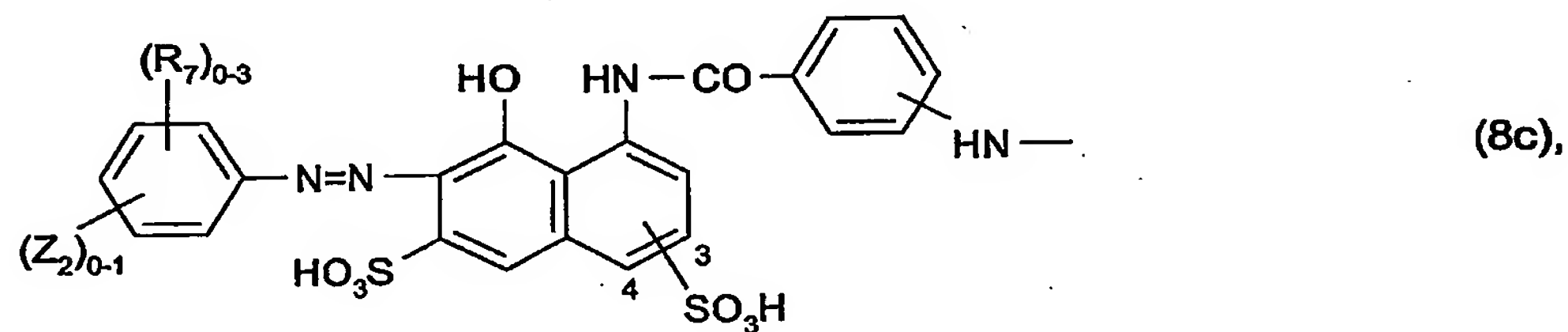
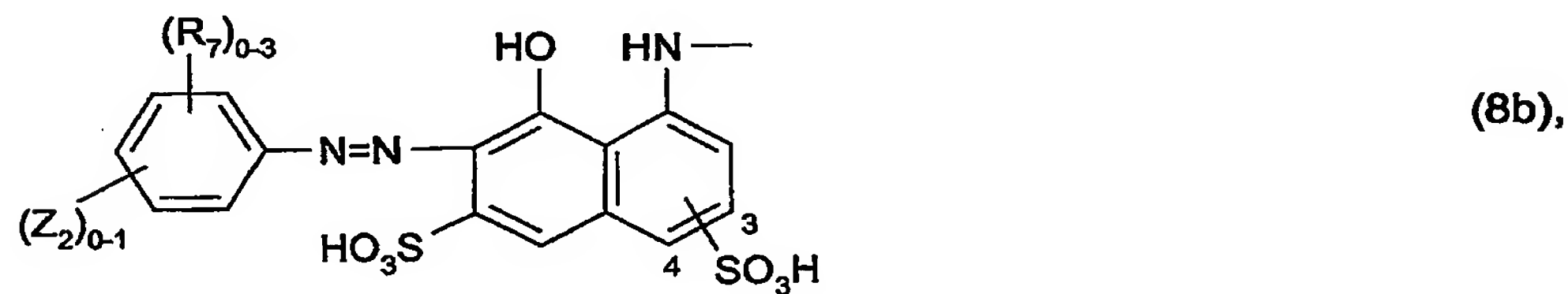
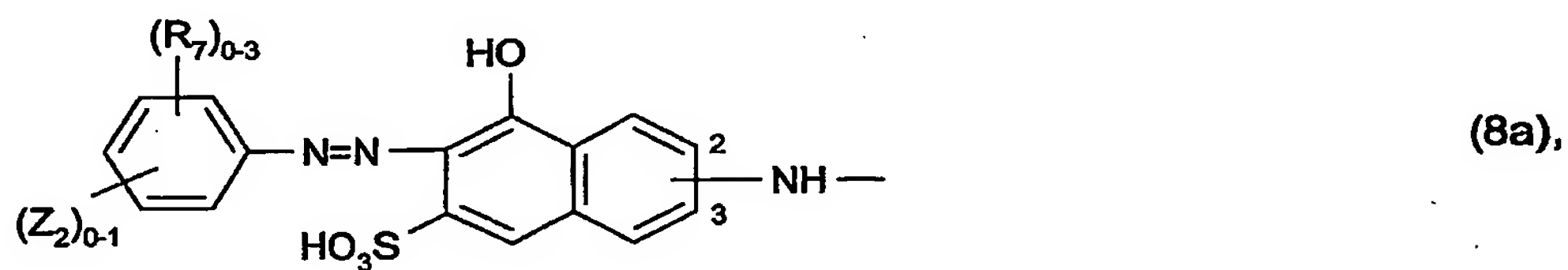
Mit dem Begriff "bei Azofarbstoffen übliche Substituenten" sind sowohl faserreaktive als auch
 nicht-faserreaktive Substituenten, wie z.B. die oben für D_1 angegebenen Substituenten,
 gemeint.

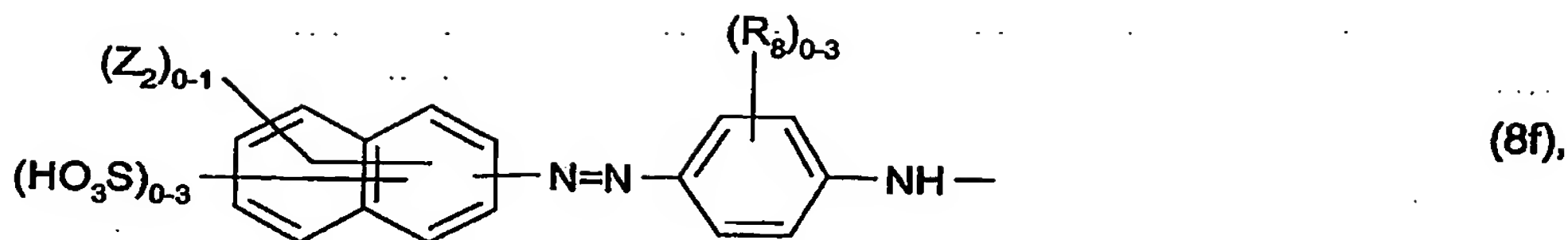
Als nicht-faserreaktive Substituenten kommen für D_3 , M und K_1 in T_3 vorzugsweise
 gegebenenfalls durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiertes C_1 - C_4 -
 Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl,
 Carbamoyl, Amino, Ureido, Hydroxy, Sulfomethyl, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, C_1 - C_4 -
 Alkylsulfonylamino, gegebenenfalls im Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen

oder Sulfo substituiertes Benzoylamino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl in Betracht.

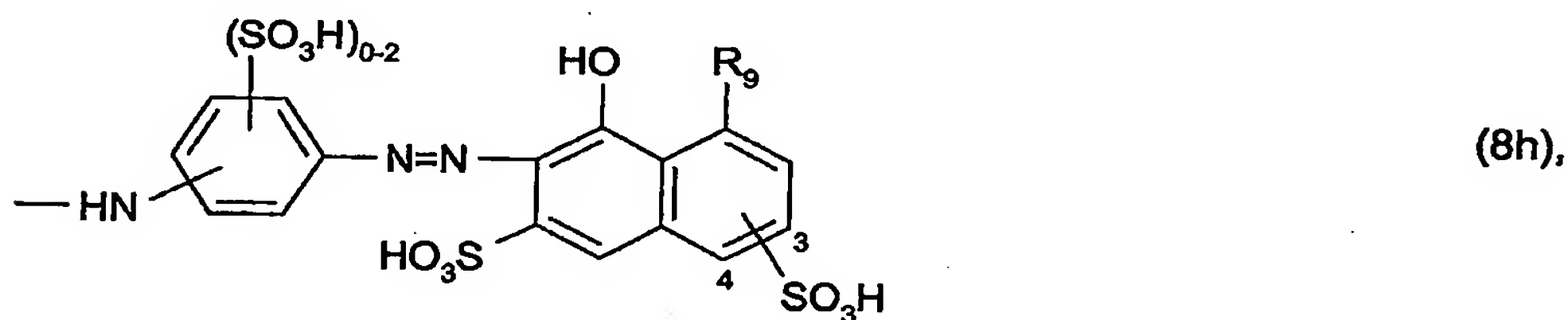
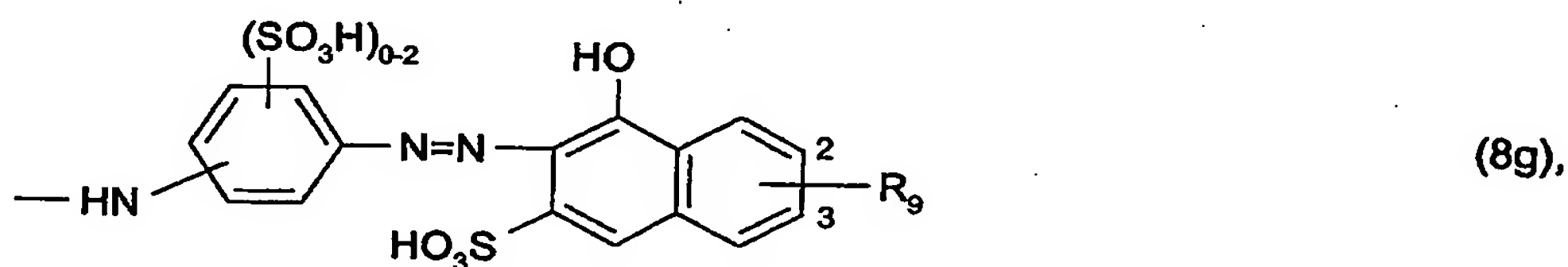
Die Monoazo- oder Disazoaminoreste der Formel (6) oder (7) enthalten vorzugsweise mindestens eine Sulfogruppe.

Bevorzugte Monoazo- oder Disazoaminoreste T₃ sind die Reste der Formel

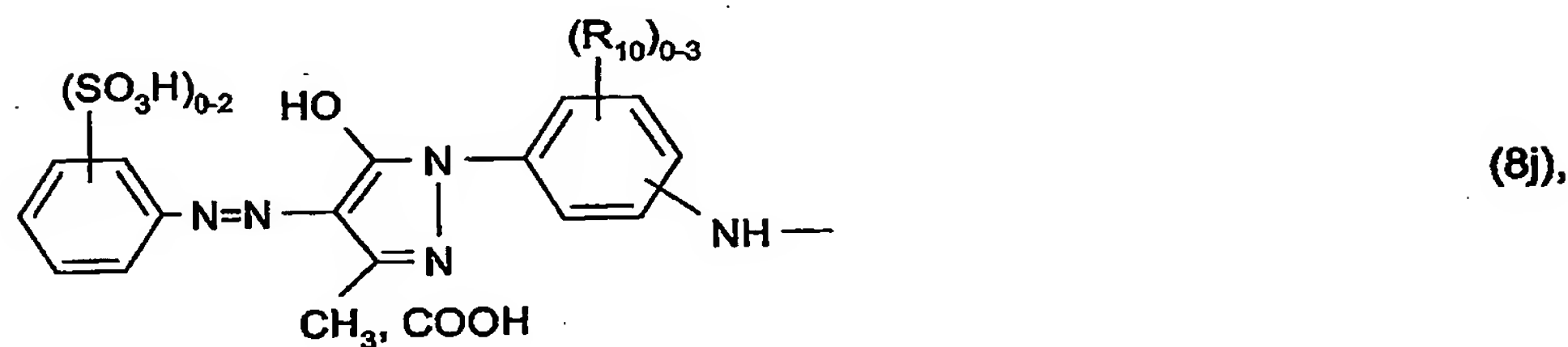
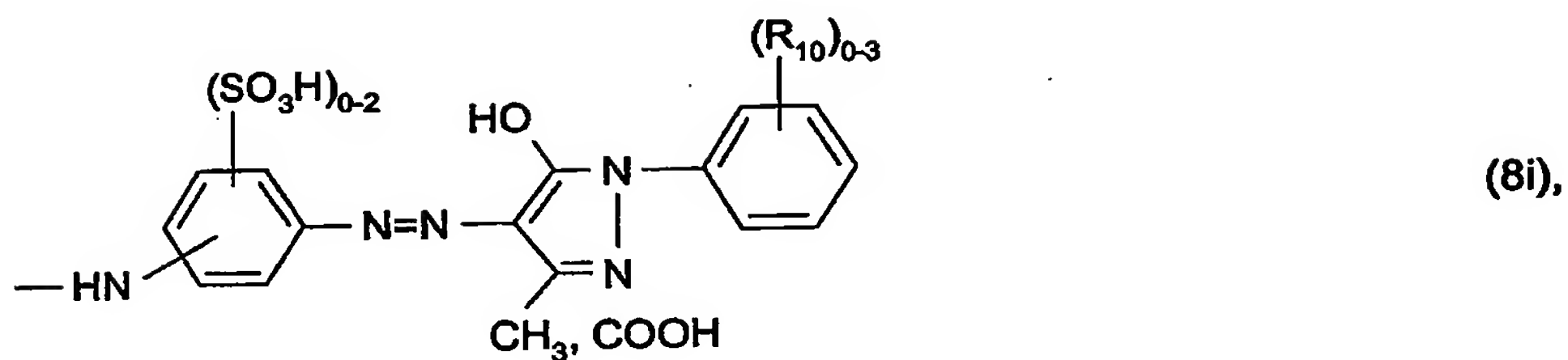




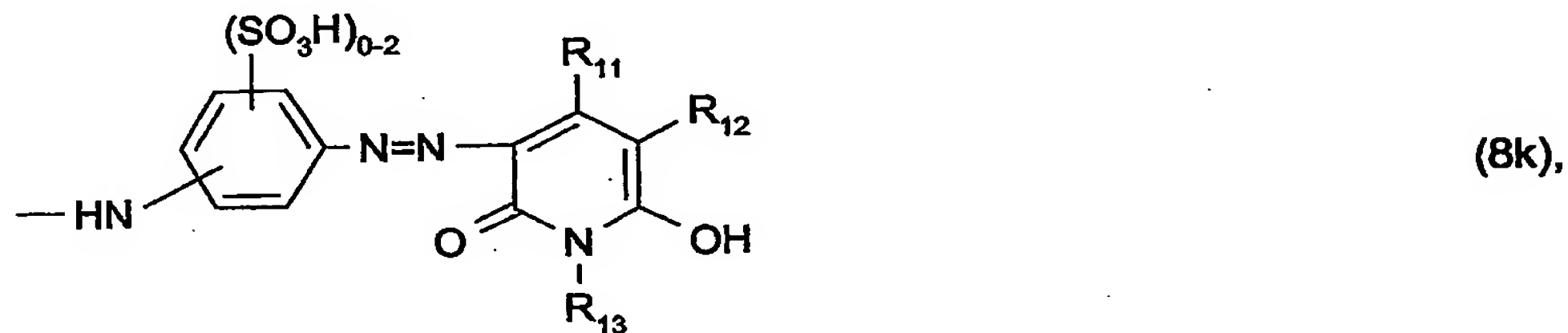
worin $(R_7)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Halogen, Carboxy und Sulfo steht, $(R_8)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonylamino und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido und Sulfo, steht und Z_2 einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), vorzugsweise (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e) und insbesondere (3a) bedeutet, wobei für die genannten faserreaktiven Reste die oben aufgeführten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten,



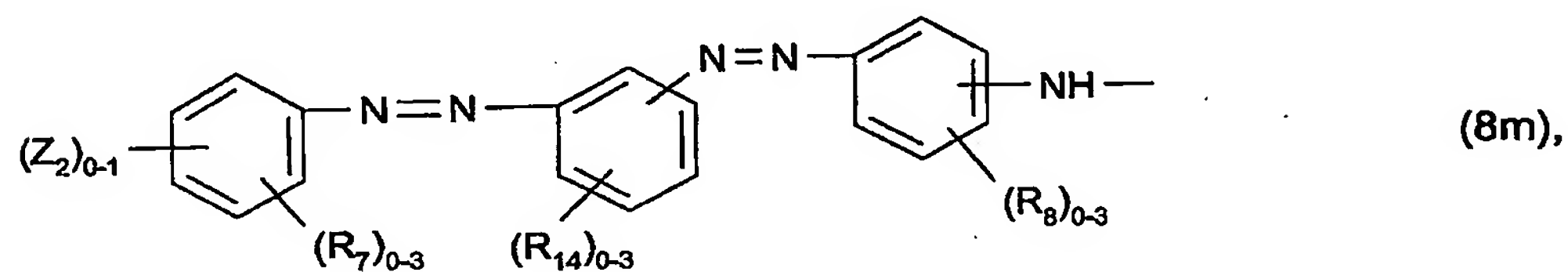
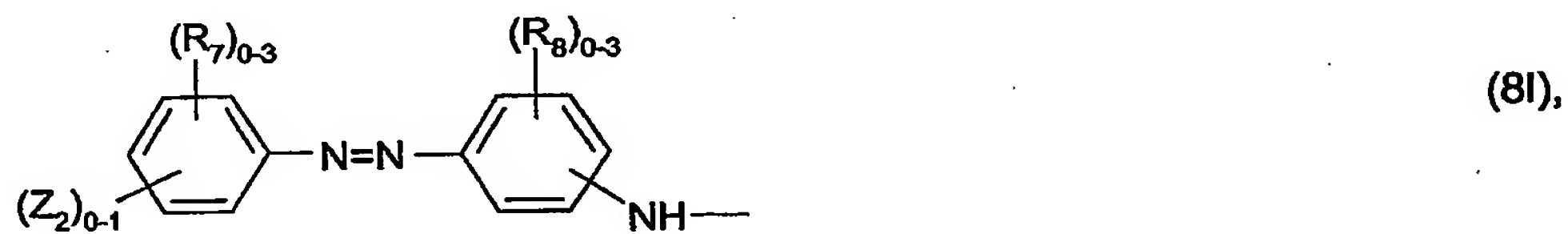
worin R_9 Benzoylamino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, wie z.B. Acetylamino oder Propionylamino, oder ein Rest der oben genannten Formel (3f), vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkanoylamino oder Benzoylamino, ist, wobei für R_{1a} , T_1 und X_1 im Rest der Formel (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten,

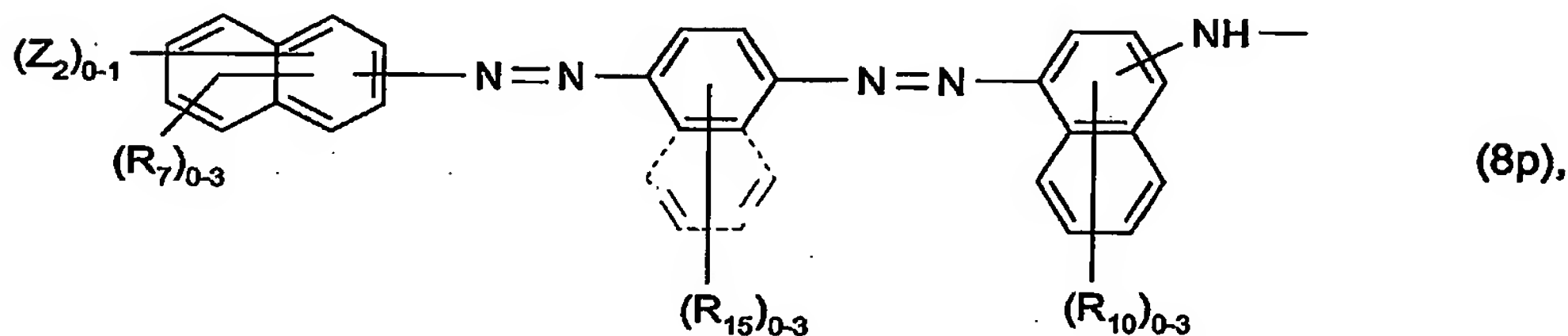
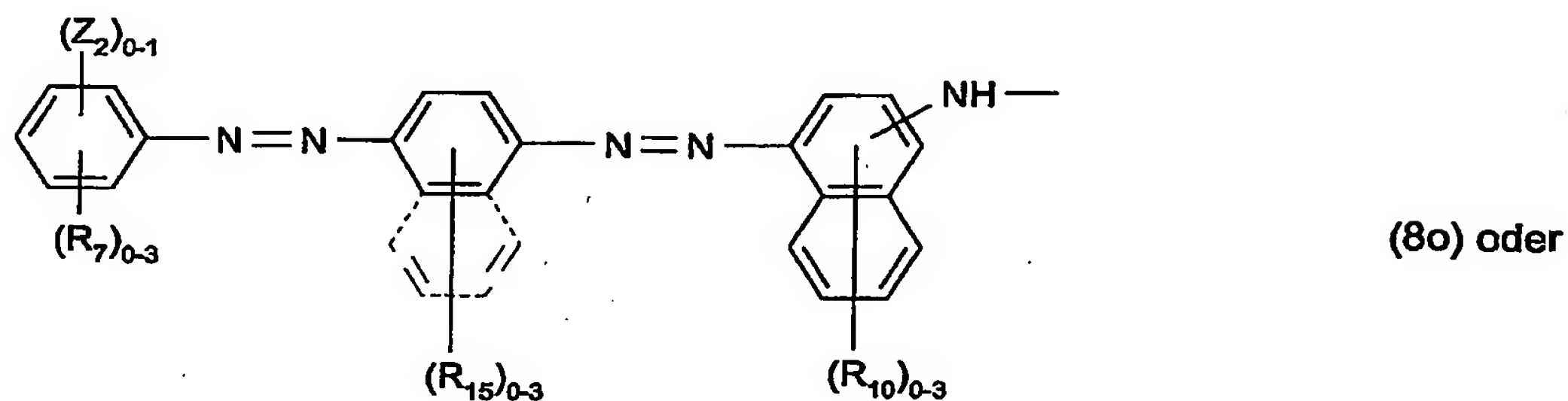
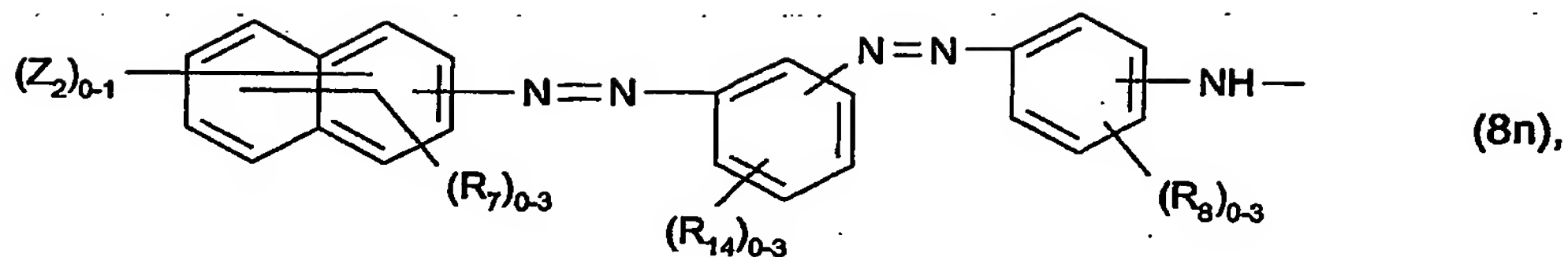


worin $(R_{10})_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht,



worin R_{11} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl, und R_{12} Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl sind,





worin

$(R_7)_{0-3}$, $(R_8)_{0-3}$ und $(R_{10})_{0-3}$ jeweils die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung haben, $(R_{14})_{0-3}$ und $(R_{15})_{0-3}$ unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo stehen, und für Z₂ die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die Zahlen an den Naphthylringen der Reste der Formeln (8a), (8b), (8c), (8d), (8e), (8g) und (8h) kennzeichnen die bevorzugten Bindungspositionen.

Die Reste $(R_7)_{0-3}$ in den Disazoaminoresten der Formeln (8n) und (8p) bedeuten vorzugsweise 0 bis 3 Sulfogruppen.

In einer interessanten Ausführungsform bedeutet Z₂ in den Resten der Formeln (8a), (8b), (8c), (8d), (8e), (8f), (8l), (8m), (8n), (8o) und (8p) Wasserstoff.

Besonders bevorzugte Monoazo- oder Disazoaminoreste T₃ sind die Reste der Formel (8a), (8b), (8d), (8e), (8f), (8k) oder (8m), insbesondere (8b), (8e), (8k) oder (8m).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet D₁ einen Rest der Formel



vorzugsweise der Formel (10), worin D₄ der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, K₂ der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe und K₃ der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol- oder Naphthalin-Reihe ist, wobei D₄, K₂ und K₃ bei Azofarbstoffen übliche Substituenten tragen können.

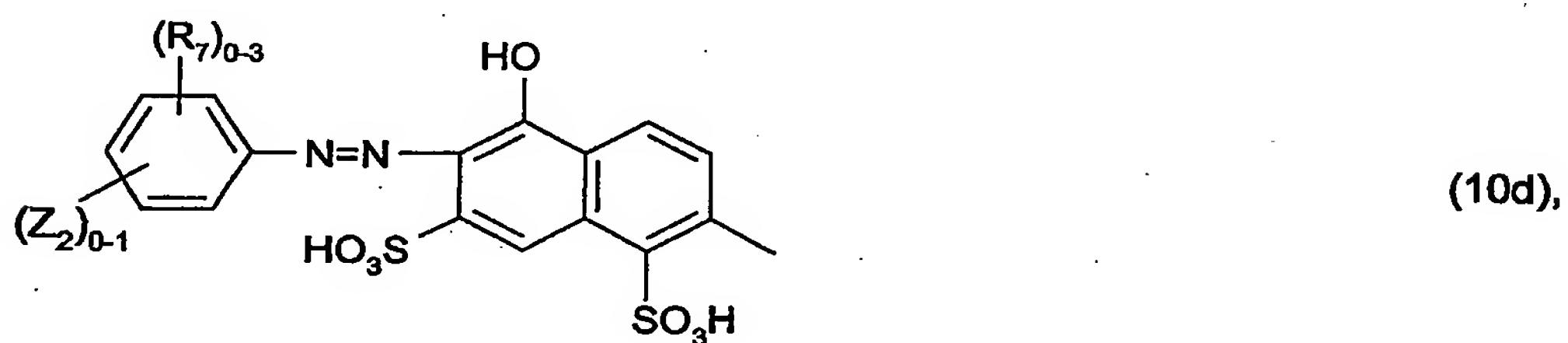
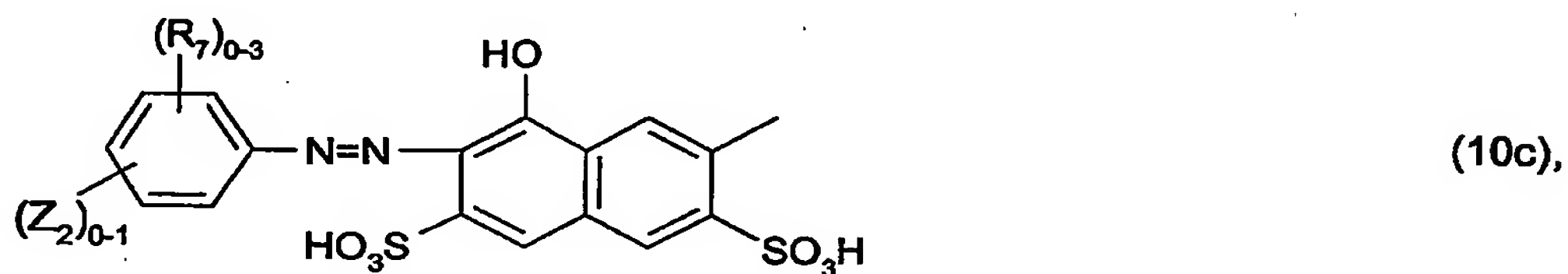
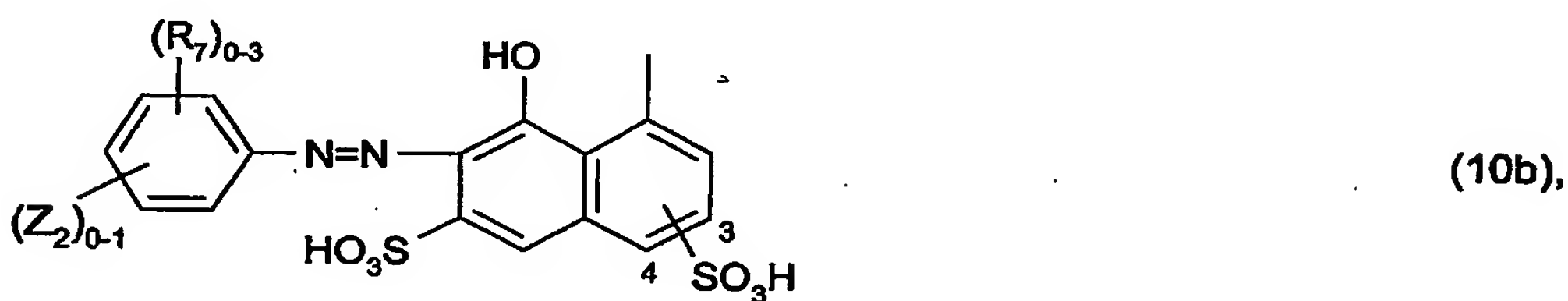
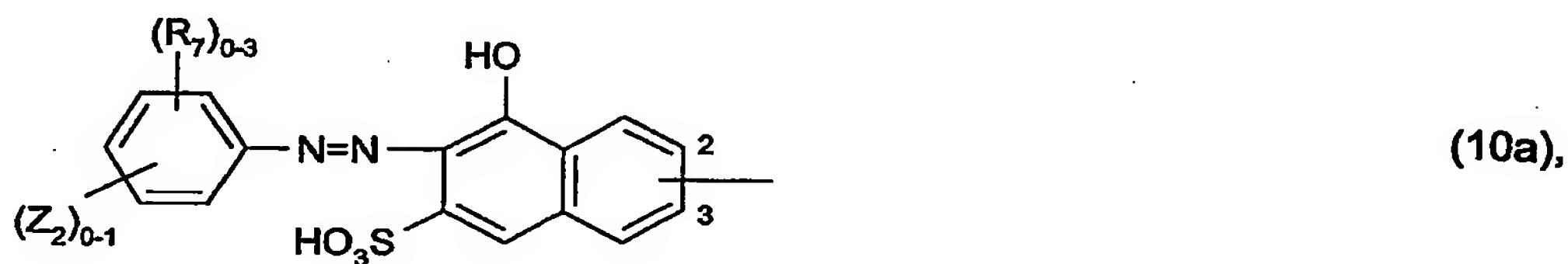
Mit dem Begriff "bei Azofarbstoffen übliche Substituenten" sind sowohl faserreaktive als auch nicht-faserreaktive Substituenten, wie z.B. die oben für D₁ angegebenen Substituenten, gemeint.

Als nicht-faserreaktive Substituenten kommen für D₄, K₂ und K₃ vorzugsweise gegebenenfalls durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Amino, Ureido, Hydroxy, Sulfomethyl, C₂-C₄-Alkanoylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, gegebenenfalls im Phenylring durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Benzoylamino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl in Betracht.

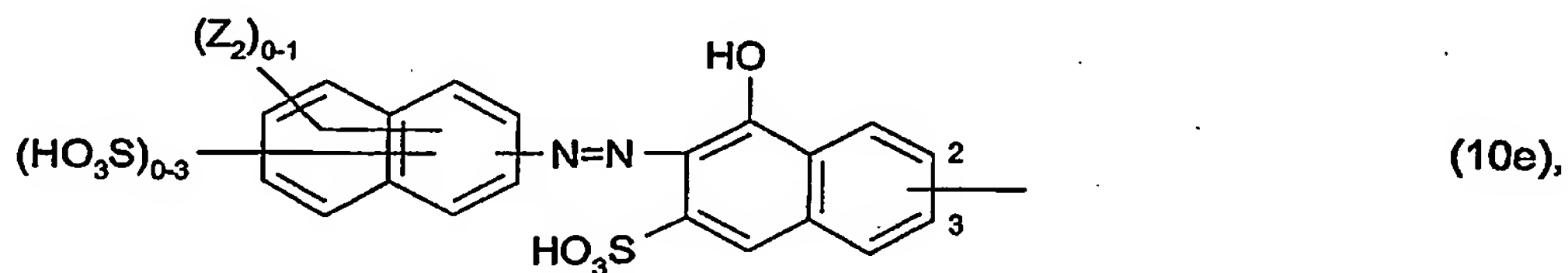
Als faserreaktive Substituenten kommen für D₄, K₂ und K₃ vorzugsweise die Reste der Formeln (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), insbesondere (3a) oder (3f) und ganz besonders (3a), in Betracht, wobei für die genannten Reste die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. In einer interessanten Ausführungsform ist als faserreaktiver Substituent für D₄ ein Rest der Formel (3a) und für K₃ ein Rest der Formel (3f) bevorzugt.

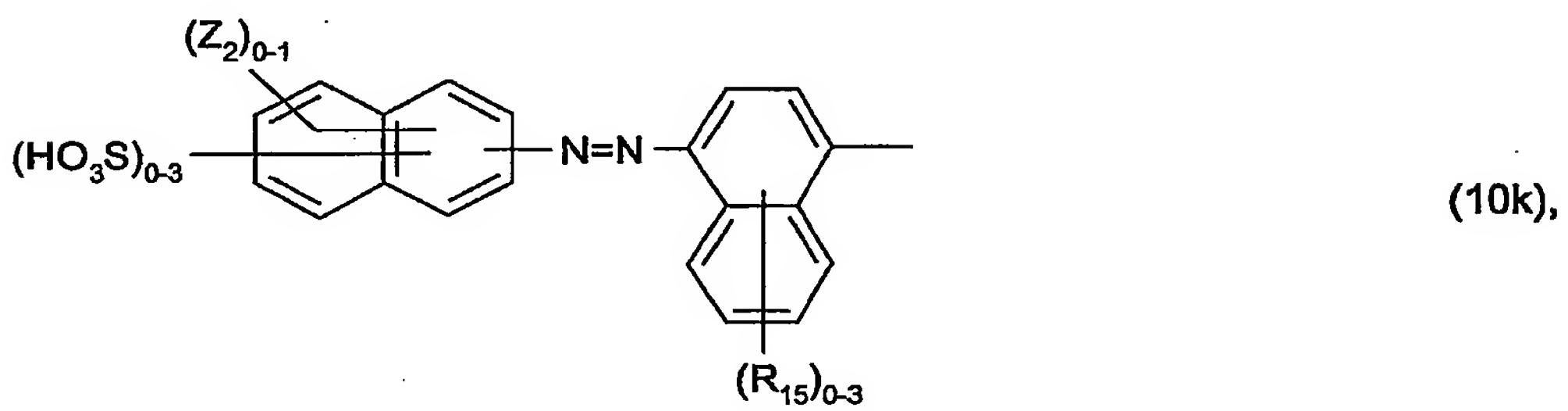
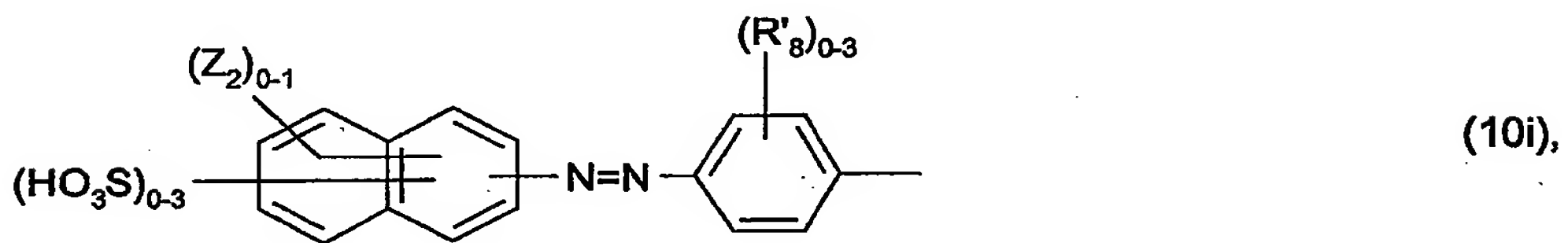
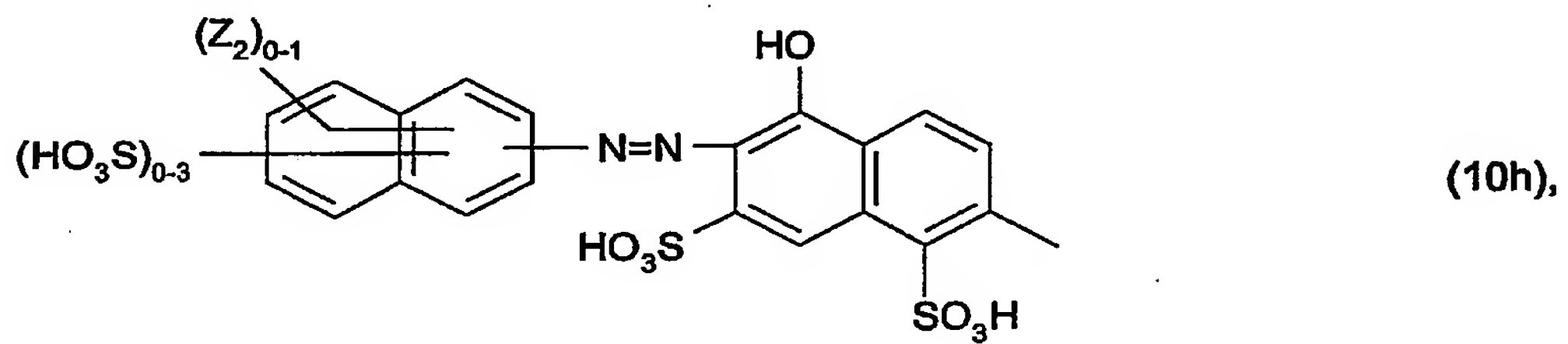
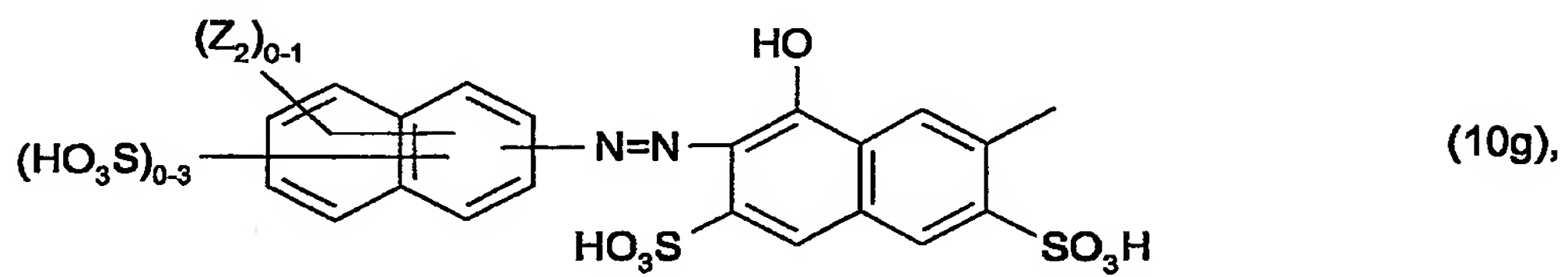
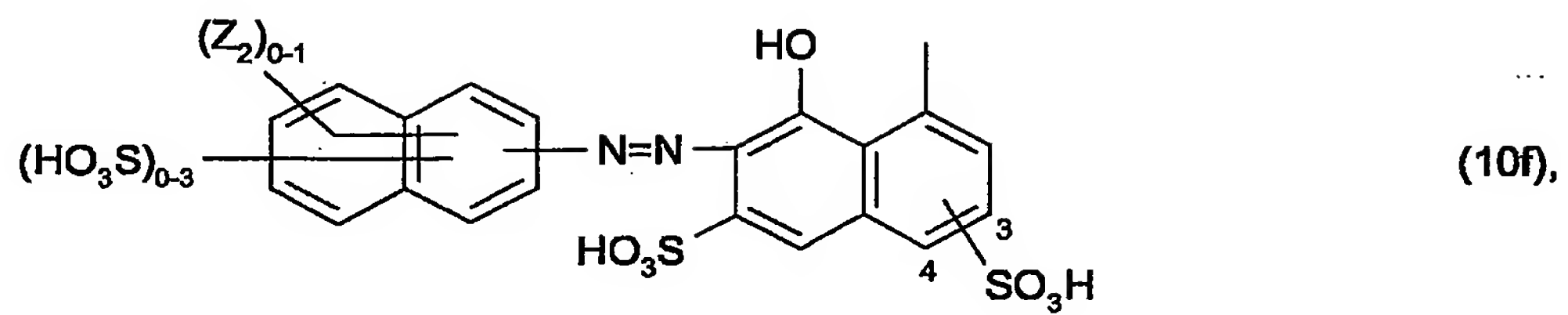
Die Monoazoreste der Formel (9) oder (10) enthalten vorzugsweise mindestens eine Sulfogruppe.

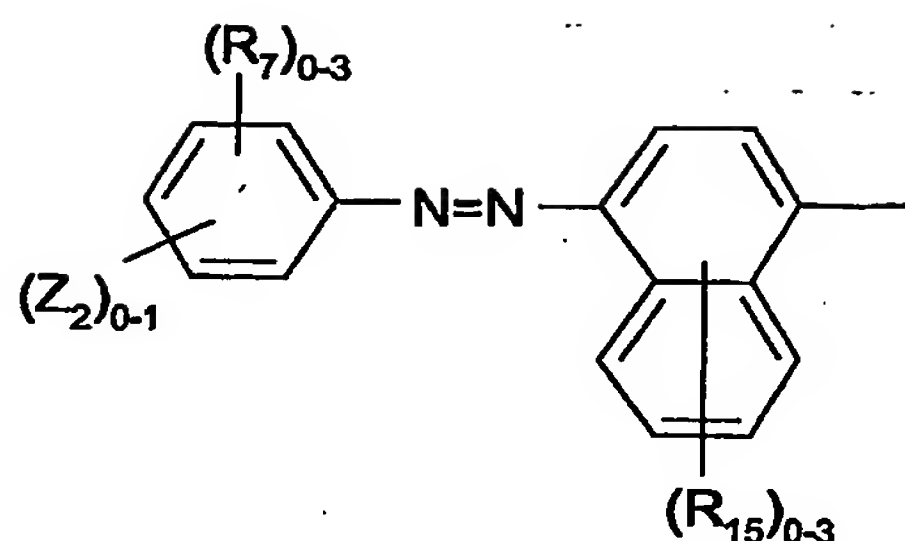
Bevorzugte Monoazoreste D₁ der Formel (10) entsprechen den Resten der Formel



worin (R₇)₀₋₃ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht und Z₂ einen faserreaktiven Rest der Formel (3a), (3c), (3d), (3e), (3f) oder (3g), vorzugsweise (3a), (3c), (3d) oder (3e) und insbesondere (3a) bedeutet, wobei für die genannten faserreaktiven Reste die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten,







(10I),

worin $(R_7)_{0-3}$ die oben angegebene Bedeutung hat, $(R'_8)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonylamino, Sulfo und einen faserreaktiven Rest der Formel (3f), vorzugsweise aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Sulfo und einen faserreaktiven Rest der Formel (3f), steht, wobei R_{1a} , T_1 und X_1 im Rest der Formel (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen zukommen, $(R_{15})_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo und vorzugsweise für Sulfo steht, und für Z_2 die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die Zahlen an den Naphthylringen der Reste der Formeln (10a), (10b), (10e) und (10f) kennzeichnen die bevorzugten Bindungspositionen.

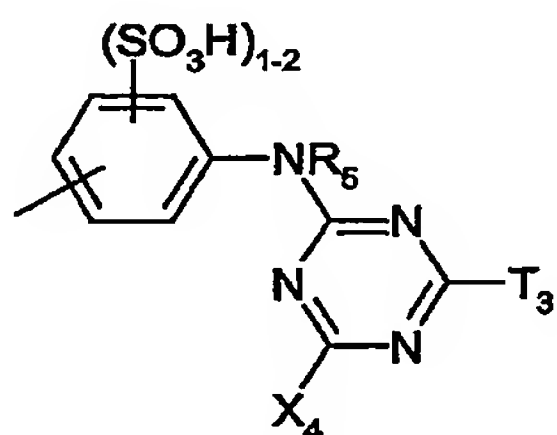
Insbesondere sind für R'_8 in der Bedeutung eines Restes der Formel (3f)

R_{1a} Wasserstoff,

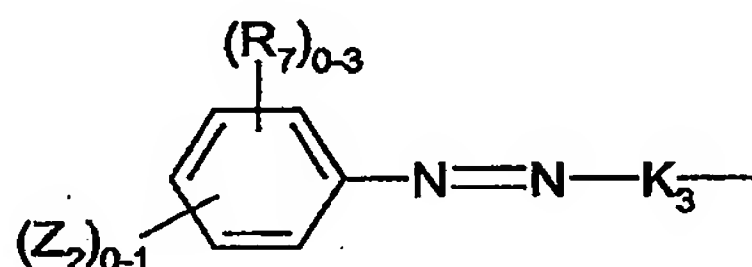
T_1 Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise am Phenylring substituiertes N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino, und X_1 Chlor.

Als Rest der Formel (10) ist D₁ besonders bevorzugt ein Rest der Formel (10i), (10j), (10k) oder (10l), insbesondere der Formel (10j) oder (10l).

Bevorzugt entspricht der Rest D₁ einem Rest der Formel (5) oder (11)



(5) oder



(11),

worin

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und insbesondere Wasserstoff ist,

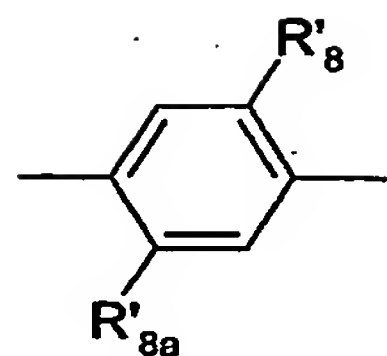
(R₇)₀₋₃ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, Carboxy und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino und Sulfo, steht,

X₄ Fluor oder Chlor, vorzugsweise Chlor, bedeutet,

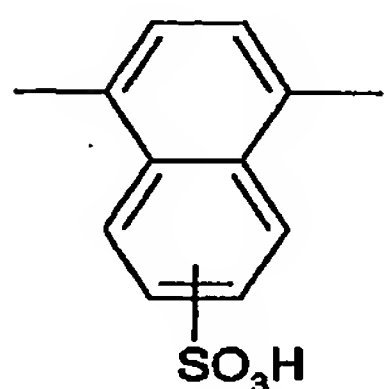
T₃ ein Rest der oben genannten Formel (8a), (8b), (8d), (8e), (8f), (8k) oder (8m), vorzugsweise (8b), (8e), (8k) oder (8m) ist, worin die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben,

Z₂ einen faserreaktiven Rest der oben genannten Formel (3a), (3c), (3d), (3e), (3f) oder (3g), vorzugsweise (3a), (3c), (3d) oder (3e) und insbesondere (3a) bedeutet, worin die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben, und

K₃ für den Rest einer Kupplungskomponente der Formel



(12a) oder



(12b)

steht, worin

R'_8 Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy ist, und

R'_{8a} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder einen Rest der oben genannten Formel (3f), vorzugsweise für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino oder Ureido steht, wobei für R_{1a} , T_1 und X_1 im Rest der Formel (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, und insbesondere R_{1a} Wasserstoff ist,

T_1 Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise am Phenylring substituiertes N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino bedeutet, und X_1 Chlor ist.

Als C_1 - C_4 -Alkyl kommen für R_7 und R'_{8a} unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

Als C_1 - C_4 -Alkoxy kommen für R_7 , R'_8 und R'_{8a} unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, in Betracht. R_7 und R'_{8a} stehen insbesondere für Methoxy. R'_8 ist unsubstituiert oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiert.

Als Halogen kommen für R_7 unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Als C_2 - C_4 -Alkanoylamino kommt für R_7 und R'_{8a} z.B. Acetylamino oder Propionylamino, insbesondere Acetylamino, in Betracht.

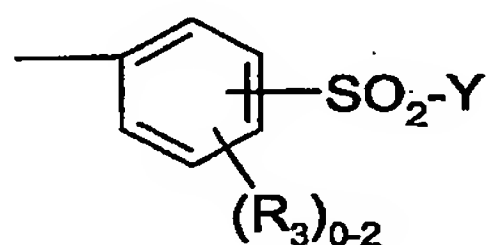
Als Rest der Formel (3f) kommt für R'_{8a} vorzugsweise ein Rest in Betracht, worin R_{1a} Wasserstoff,

T_1 Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino, und

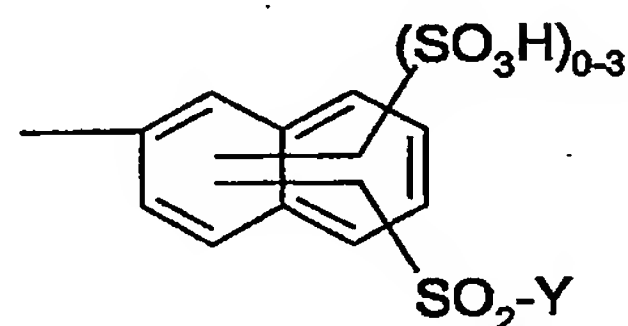
X_1 Fluor oder Chlor, vorzugsweise Chlor, bedeuten.

In einer interessanten Ausführungsform entspricht D_2 einem Rest der Formel (2), worin für $(Q_3)_{0-3}$ und Z_1 jeweils die oben angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

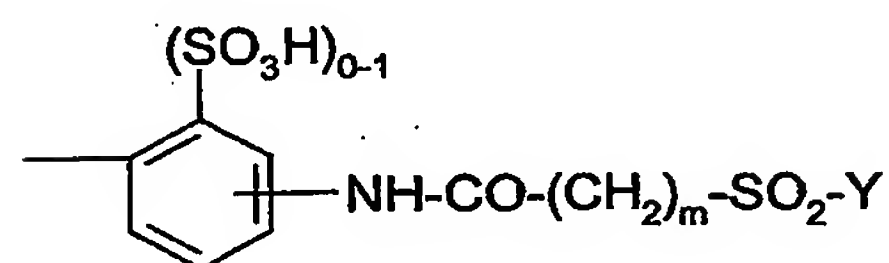
Bevorzugt entspricht der Rest D_2 einem Rest der Formel



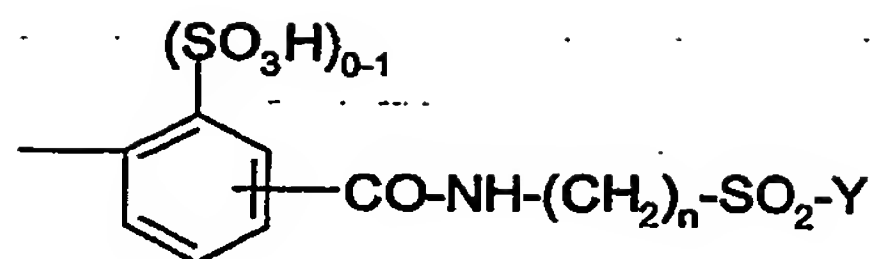
(2a),



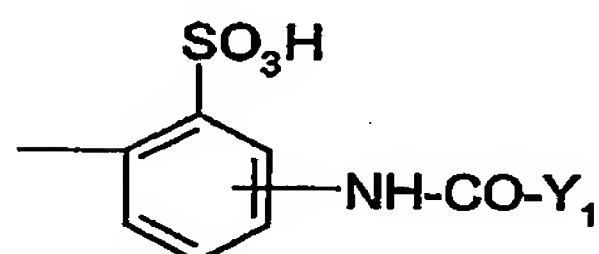
(2b),



(2c)



(2d) oder



(2e),

worin

$(R_3)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe Methyl, Methoxy und Sulfo, steht,

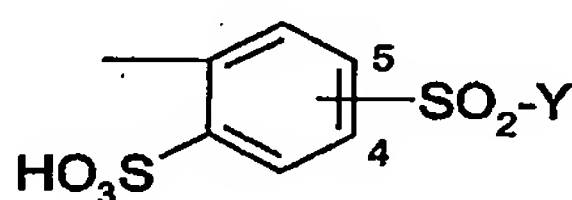
Y_1 eine Gruppe $-CH(Br)-CH_2-Br$ oder $-C(Br)=CH_2$ bedeutet,

Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl,

n die Zahl 2 oder 3, vorzugsweise 2, bedeutet, und

m die Zahl 2 oder 3, vorzugsweise 3, ist.

Besonders bevorzugt bedeutet D_2 einen Rest der oben genannten Formel (2a), (2b) oder (2d), insbesondere (2a), wobei der Rest der Formel (2a) in einer interessanten Ausführungsform einen Rest der Formel



(2aa)

bedeutet, worin

Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl, und

die in der Formel angegebenen Zahlen die möglichen Bindungspositionen von $-SO_2-Y$ kennzeichnen, wobei die 4-Position bevorzugt ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin

Q_1 und Q_2 Wasserstoff bedeuten,

D_1 einem Rest der oben genannten Formel (5) oder (11) entspricht, worin

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und insbesondere Wasserstoff ist,

$(R_7)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Carboxy und Sulfo, vorzugsweise aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino und Sulfo, steht,

X_4 Fluor oder Chlor, vorzugsweise Chlor, bedeutet,

T_3 ein Rest der oben genannten Formel (8a), (8b), (8d), (8e), (8f), (8k) oder (8m), vorzugsweise (8b), (8e), (8k) oder (8m) ist, worin die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben,

Z_2 einen faserreaktiven Rest der oben genannten Formel (3a), (3c), (3d), (3e), (3f) oder (3g), vorzugsweise (3a), (3c), (3d) oder (3e) und insbesondere (3a) bedeutet, worin die Variablen die oben genannten Bedeutungen und Bevorzugungen haben, und

K_3 für den Rest einer Kupplungskomponente der oben genannten Formel (12a) oder (12b) steht, worin

R'_8 Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy ist, und

R'_{8a} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder einen Rest der oben genannten Formel (3f) steht, worin für R_{1a} , T_1 und X_1 im Rest der Formel (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, und

D_2 einen Rest der oben genannten Formel (2aa) bedeutet, worin

Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl, und

die in der Formel (2aa) angegebenen Zahlen die möglichen Bindungspositionen von $-SO_2-Y$ kennzeichnen, wobei die 4-Position bevorzugt ist.

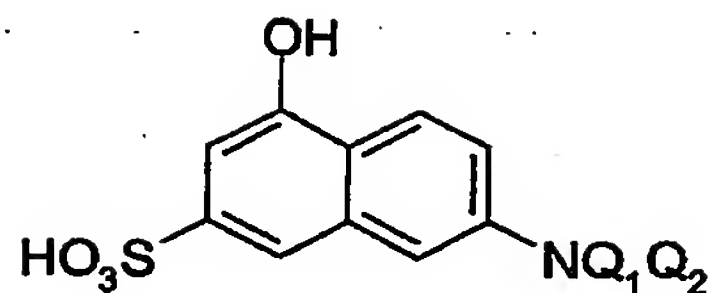
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1), worin man

(i) etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel



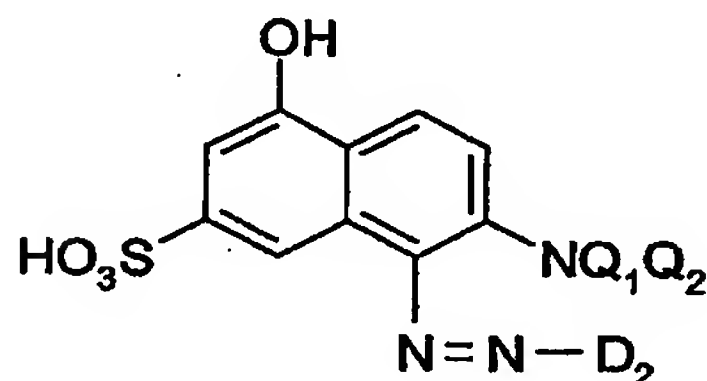
(13)

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



(14)

zur Verbindung der Formel



(15a)

umsetzt; und

(ii) etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel



(16)

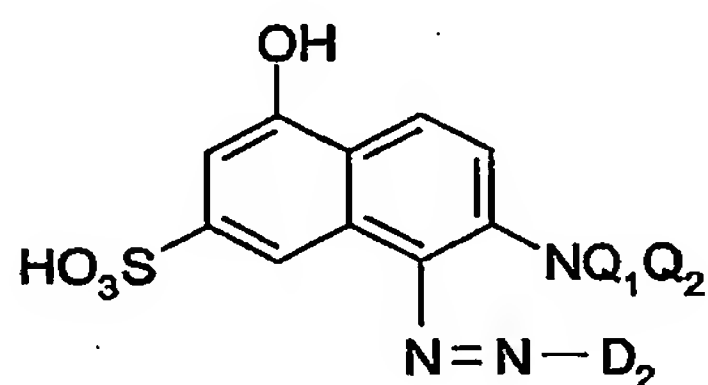
in üblicher Weise diazotiert und mit etwa einem Moläquivalent der gemäss (i) erhaltenen Verbindung der Formel (15a) zu einer Verbindung der Formel (1) umgesetzt, worin für D_1 , D_2 , Q_1 und Q_2 jeweils die zuvor genannte Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die Diazotierung der Amine der Formeln (13) und (16) erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. mit einem Nitrit, z.B. mit einem Alkalimetallnitrit wie Natriumnitrit, in einem Mineralsauren Medium, z.B. in einem salzsauren Medium, bei Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C und vorzugsweise bei 0 bis 20°C.

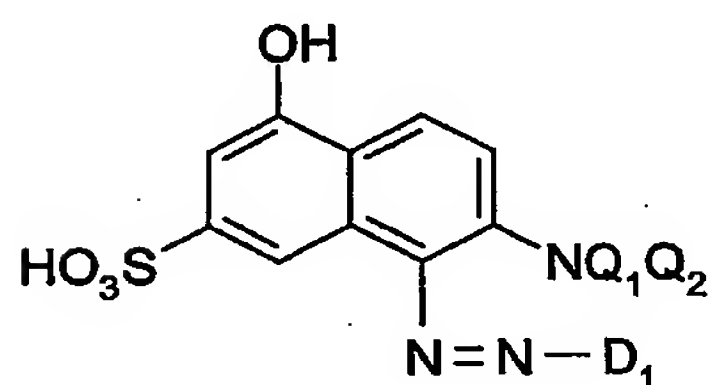
Die Kupplung auf die Kupplungskomponenten der Formeln (14) und (15a) erfolgt in an sich bekannter Weise, bei sauren, neutralen bis schwach alkalischen pH-Werten, z.B. einem pH-Wert von 0 bis 8 und Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C, vorzugsweise 0 bis 30°C.

Dabei findet die erste Kupplung -(i)- in einem sauren Medium, z.B. einem pH-Wert von 0 bis 4, und die zweite Kupplung -(ii)- bei erhöhten pH-Werten, in einem schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen Medium, z.B. einem pH-Wert von 4 bis 8, statt.

Verfährt man wie zuvor beschrieben, verwendet jedoch in den Verfahrensschritten (i) und (ii) anstelle von jeweils etwa einem Moläquivalent eines Amins der Formeln (13) und (16) jeweils etwa ein Moläquivalent einer Mischung von mindestens zwei, vorzugsweise zwei, nicht identischen Aminen, z.B. einer 1:1 molaren Mischung der Verbindungen der Formeln (13) und (16), so erhält man zunächst, gemäss (i), eine Mischung der Verbindungen der Formeln

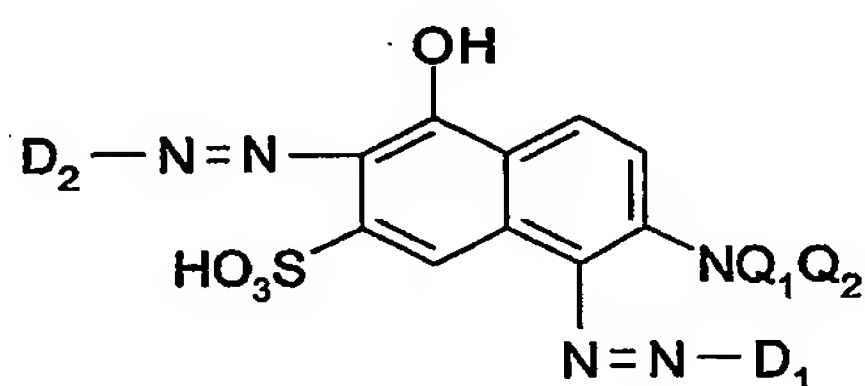


(15a) und

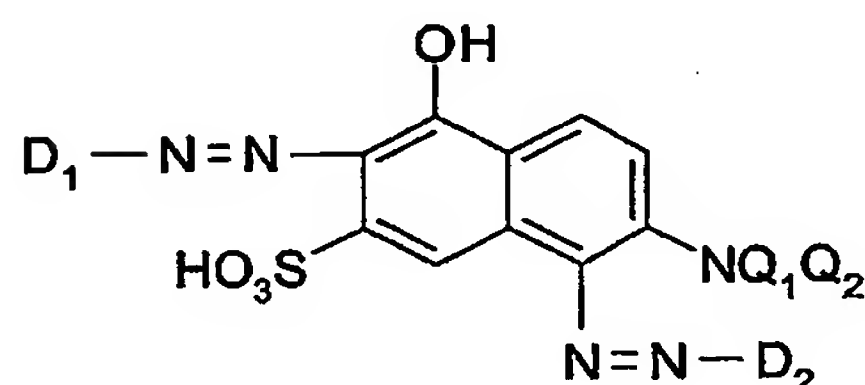


(15b)

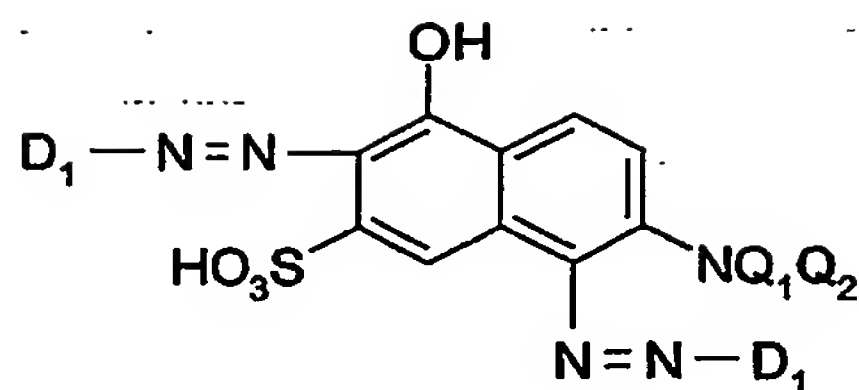
und bei weiterer Umsetzung der Mischung der Verbindungen der Formeln (15a) und (15b), gemäss (ii), eine Mischung von Farbstoffen der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d)



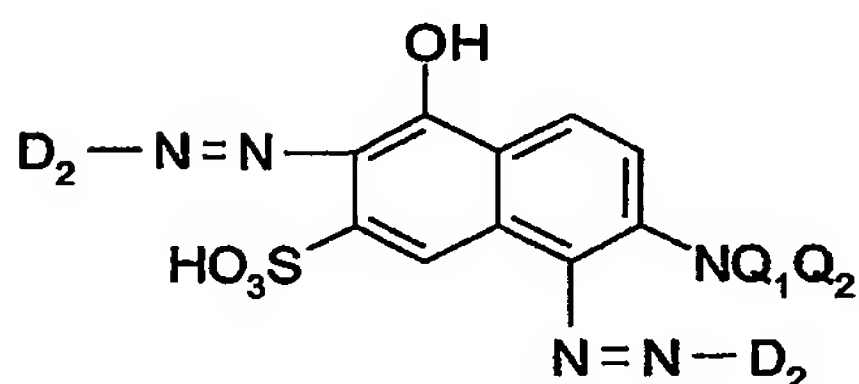
(1a),



(1b),



(1c) und



(1d).

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen somit Farbstoffmischungen dar, die mindestens einen Farbstoff der Formeln (1a) und (1b) zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (1c) und (1d), insbesondere jeweils einen Farbstoff der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d), enthalten, worin für D_1 , D_2 , Q_1 und Q_2 jeweils die zuvor genannte Bedeutung und Bevorzugung gilt und D_1 und D_2 nicht identisch sind.

Das Verhältnis der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) in der Mischung kann in weiten Bereichen variieren und hängt dabei vom Verhältnis der jeweils gemäss (i) und (ii) eingesetzten Amine D_1-NH_2 und D_2-NH_2 ab.

Die obigen Farbstoffmischungen enthalten z.B. 5 bis 95 Gew.%, insbesondere 10 bis 90 Gew.% und vorzugsweise 20 bis 80 Gew.% eines Farbstoffs der Formel (1a) und/oder (1b), bezogen auf die Gesamtmenge der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) in der Mischung.

Das Endprodukt kann gegebenenfalls noch einer Umwandlungsreaktion unterzogen werden. Eine solche Umwandlungsreaktion ist beispielsweise die Überführung des Restes Y in der Bedeutung $-CH_2CH_2-U$ oder einer anderen vinylierbaren Reaktivgruppe in die entsprechende Vinylform, durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge, wie z.B. die Überführung der β -Sulfatoethylsulfonyl- oder β -Chlorethylsulfonylgruppe in den Vinylsulfonylrest. Solche Reaktionen sind an sich bekannt.

Die Verbindungen der Formeln (13), (14) und (16) sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Beispielsweise lässt sich die Verbindung der Formel (16), worin D_1 einen Rest der oben genannten Formel (5) bedeutet, herstellen, indem man etwa ein Moläquivalent 2,4,6-Trichlor-s-triazin oder 2,4,6-Trifluor-s-triazin zunächst mit etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



bei einem pH-Wert im neutralen Bereich und niedriger Temperatur, z.B. 0-5°C, und dann mit etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



bei einem leicht sauren bis neutralen pH-Wert, z.B. pH 4,5-7,5 und einer Temperatur von z.B. 0-30°C kondensiert.

Solche Kondensationsreaktionen sind bekannt und z.B. in der EP-A-0 260 227 und der US-A-4 841 049 beschrieben.

Anstelle der Verbindung der Formel (17) kann auch ein Vorprodukt, z.B. eine Diazokomponente oder Kupplungskomponente, in das Verfahren eingesetzt werden und der Rest T_3 erst im weiteren Verlauf des Verfahrens durch eine entsprechende Diazotierungs- und Kupplungsreaktion fertiggestellt werden.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe liegen entweder in der Form ihrer freien Säure oder vorzugsweise als deren Salze vor. Als Salze kommen beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder die Salze eines organischen Amins in Betracht. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Mono-, Di- oder Triethanolamins genannt.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, insbesondere hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Beispiele sind Papier, Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane sowie insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt somit die Verwendung der erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen, insbesondere baumwollhaltigen Fasermaterialien dar.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardverfahren, können bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Die mit den erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffen hergestellten Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten. Es werden faser- und flächenegale Färbungen erhalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) enthalten, wobei für Q_1 , Q_2 , D_1 und D_2 jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Die in den Tinten verwendeten Farbstoffe sollten vorzugsweise salzarm sein, d.h. einen Gesamtgehalt an Salzen von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffe, enthalten. Farbstoffe, die, bedingt durch ihre Herstellung und/oder die nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln grössere Salzgehalte aufweisen, können z.B. durch Membrantrennverfahren, wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% und insbesondere 3 Gew.-%, bevorzugt.

Die Tinten können mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten, beispielsweise C_1 - C_4 -Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol oder Isobutanol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Ketone oder Ketonalkohole, wie z.B. Aceton, Diacetonalkohol; Ether wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan; Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon oder 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon, Polyalkylenglykole, wie z.B. Polyethylenglykol, oder Polypropylenglykol; C_2 - C_6 -Alkylenglykole und Thioglykole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Triethylenglykol, Thiodiglykol, Hexylenglykol und Diethylenglykol; weitere Polyole, wie z.B. Glycerin oder 1,2,6-Hexantriol; und C_1 - C_4 -Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol oder 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol; bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, Diethylenglykol, Glycerin oder insbesondere 1,2-Propylenglykol, üblicherweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Weiterhin können die Tinten noch Lösungsvermittler, wie z.B. ϵ -Caprolactam, enthalten.

Die Tinten können, u.a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Carboxymethyl-, Hydroxyethyl-, Methylhydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxypropylmethylcellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose, genannt. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z.B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden genannt.

Die Tinten enthalten solche Verdickungsmittel z.B. in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z.B. Borax, Borat, Phosphat, Polyphosphat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpentapolyphosphat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z.B. 4 bis 9, insbesondere 5 bis 8,5, einzustellen.

Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside oder Feuchthaltemittel enthalten.

Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Feuchthaltemittel kommen z.B. Harnstoff oder eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, in den erfindungsgemässen Tinten in Betracht.

Bevorzugt sind Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa·s, insbesondere 1 bis 20 mPa·s und vorzugsweise 1 bis 10 mPa·s aufweisen.

Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie z.B. schaumdämpfende Mittel oder insbesondere das Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmende Stoffe, enthalten. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Tinten sind insbesondere für die Verwendung in Aufzeichnungssystemen solcher Art geeignet, bei welchen eine Tinte aus einer kleinen Öffnung in Form von Tröpfchen ausgepresst wird, welche gegen ein Substrat gerichtet werden, auf welchem ein Bild entsteht. Geeignete Substrate sind z.B. Papier, textile Fasermaterialien oder Kunststoff-Folien. Geeignete Aufzeichnungssysteme sind z.B. handelsübliche Tintenstrahldrucker für die Anwendung im Papier- oder Textildruck, oder Schreibgeräte wie Füllfederhalter oder Kugelschreiber und insbesondere Tintenstrahldrucker.

Je nach Art der Verwendung ist es gegebenenfalls erforderlich z.B. die Viskosität oder andere physikalische Eigenschaften der Tinte, insbesondere solche, die einen Einfluss auf die Affinität zum jeweiligen Substrat haben, entsprechend anzupassen.

Als Beispiele für Papier, das mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden kann seien handelsübliches Ink-Jet Papier, Photopapier, Glanzpapier, mit Kunststoff beschichtetes Papier, wie z.B. Epson Ink-Jet Paper, Epson Photo Paper, Epson Glossy Paper, Epson Glossy Film, HP Special Ink-Jet Paper, Encad Photo Gloss Paper, Ilford Photo Paper genannt. Kunststoff-Folien, die mit den erfindungsgemässen Tinten bedruckt werden können sind beispielsweise transparent oder milchig/undurchsichtig. Geeignete Kunststoff-Folien sind z.B. 3M Transparency-Film.

Als textile Fasermaterialien kommen beispielsweise stickstoffhaltige oder hydroxygruppenhaltige Fasermaterialien, wie z.B. textile Fasermaterialien aus Cellulose, Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden, vorzugsweise Cellulose, in Betracht.

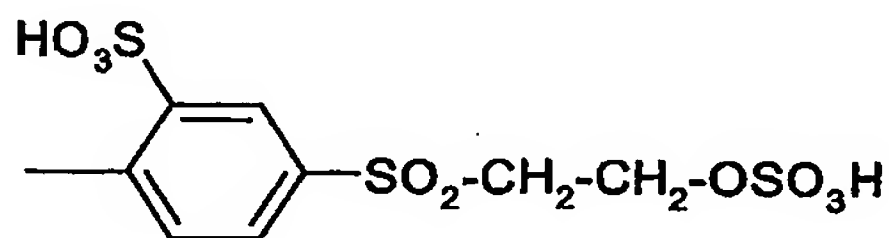
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien, Papier oder Kunststoff-Folien, vorzugsweise textilen Fasermaterialien oder Papier und insbesondere textilen Fasermaterialien, nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Tinte verwendet, die einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) enthält, wobei für Q_1 , Q_2 , D_1 und D_2 jeweils die zuvor angegebene Bedeutung und Bevorzugung gilt.

Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren ferner der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

Die hergestellten Aufzeichnungen, beispielsweise Drucke, zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Farbstärke und eine hohe Farbbrillanz sowie guten Licht- und Nassechtheitseigenschaften aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1: 32,5 Teile eines Amins der Formel $D_{10}-NH_2$, worin D_{10} einen Rest der Formel

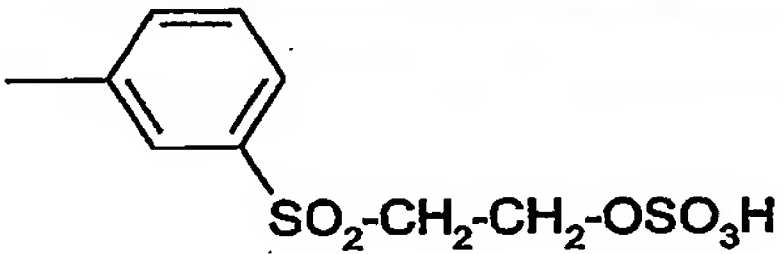
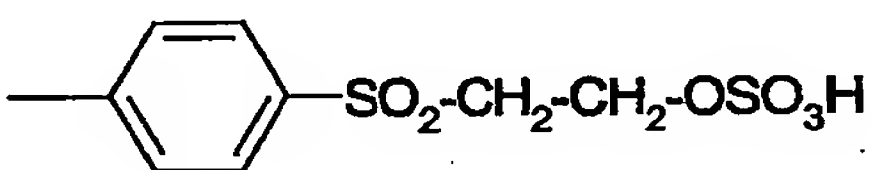
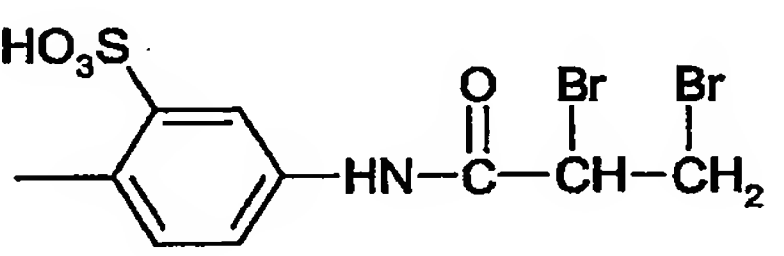
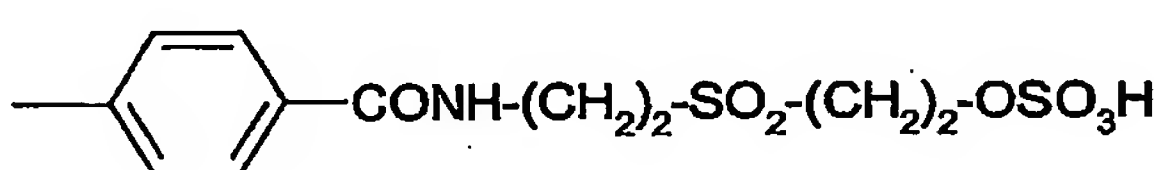
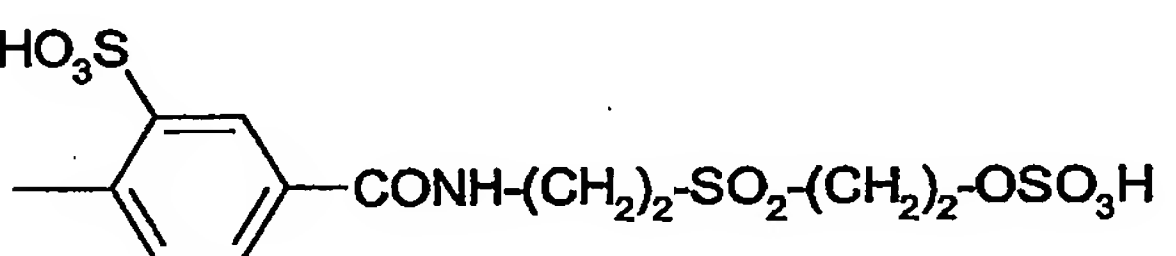
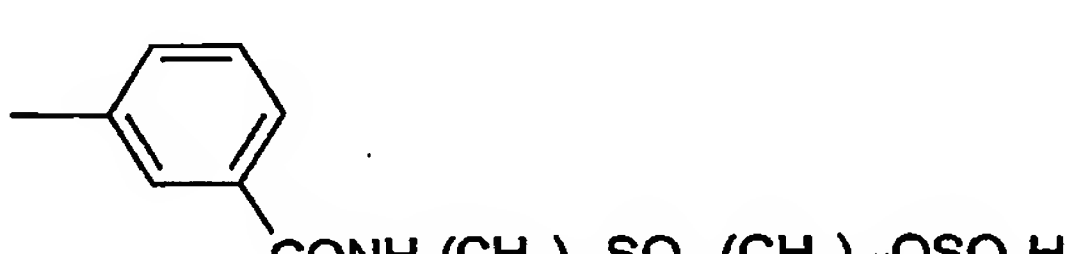


bedeutet, werden in 100 Teile Wasser eingetragen und gut verrührt. Bei $10^\circ C$ gibt man zu der erhaltenen Suspension zunächst 22,8 Teile einer 4N Natriumnitritlösung und dann 41

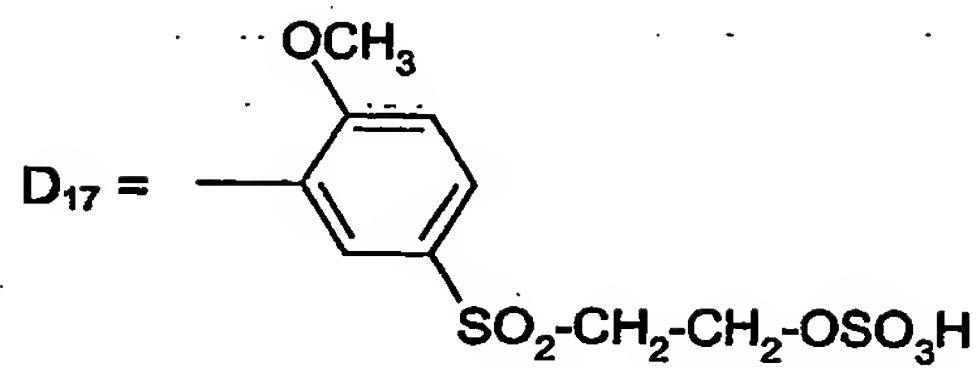
Teile einer 31%igen Naphthalinsulfonsäurelösung. Anschliessend wird 3 Stunden bei 15 bis 20°C gerührt.

Beispiele 2 bis 19: Analog der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich die Diazoverbindungen der in Tabelle 1 genannten Amine herstellen, wenn man anstelle des in Beispiel 1 genannten Amins der Formel $D_{10}\text{-NH}_2$ eine äquimolare Menge der in der Tabelle 1 genannten Amine der Formel $D_{xy}\text{-NH}_2$ verwendet.

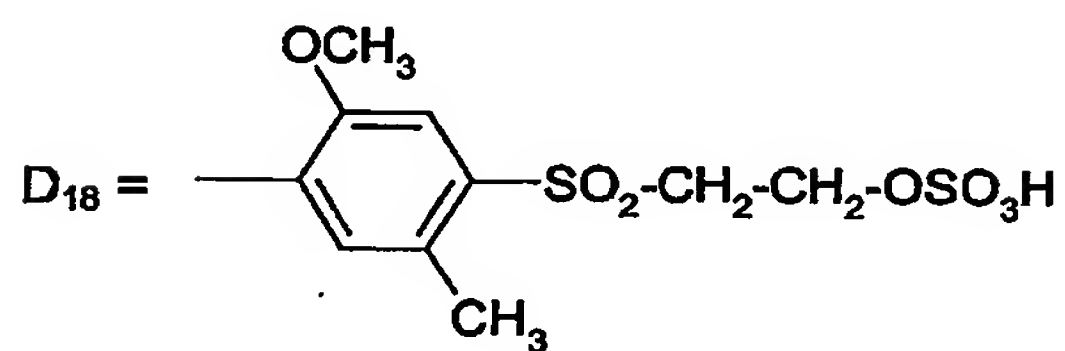
Tabelle 1:

Bsp.	Amin $D_{xy}\text{-NH}_2$	D_{xy}
2	$D_{11}\text{-NH}_2$	$D_{11} = $ 
3	$D_{12}\text{-NH}_2$	$D_{12} = $ 
4	$D_{13}\text{-NH}_2$	$D_{13} = $ 
5	$D_{14}\text{-NH}_2$	$D_{14} = $ 
6	$D_{15}\text{-NH}_2$	$D_{15} = $ 
7	$D_{16}\text{-NH}_2$	$D_{16} = $ 

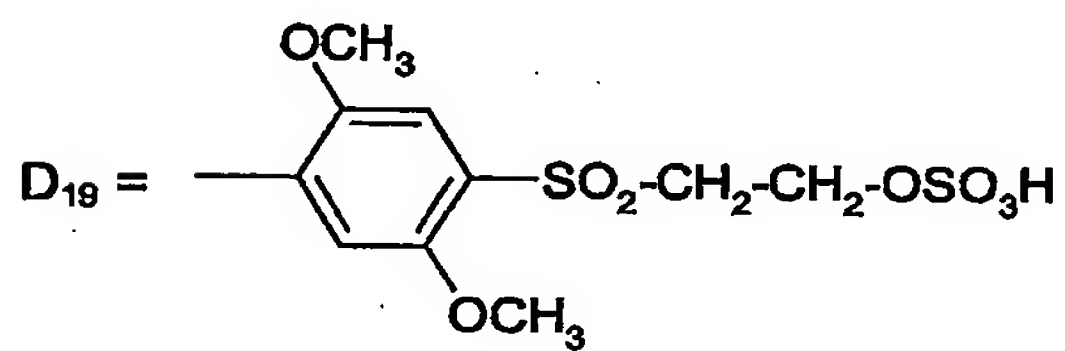
8 D₁₇-NH₂



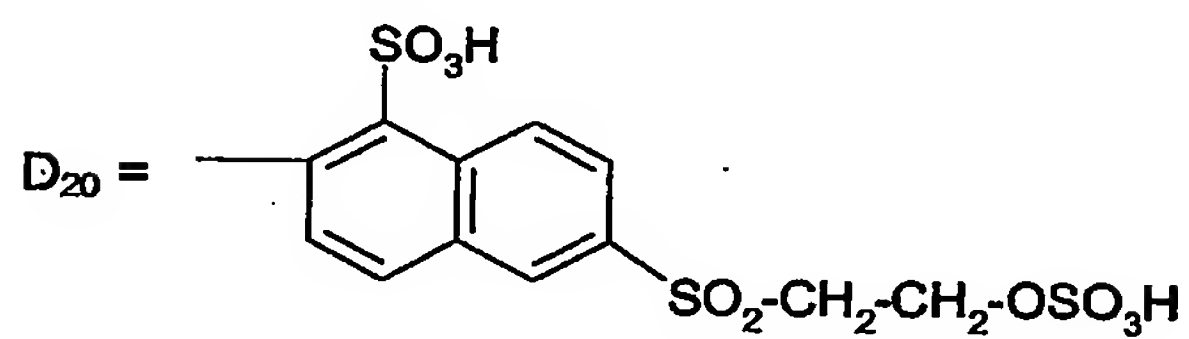
9 D₁₈-NH₂



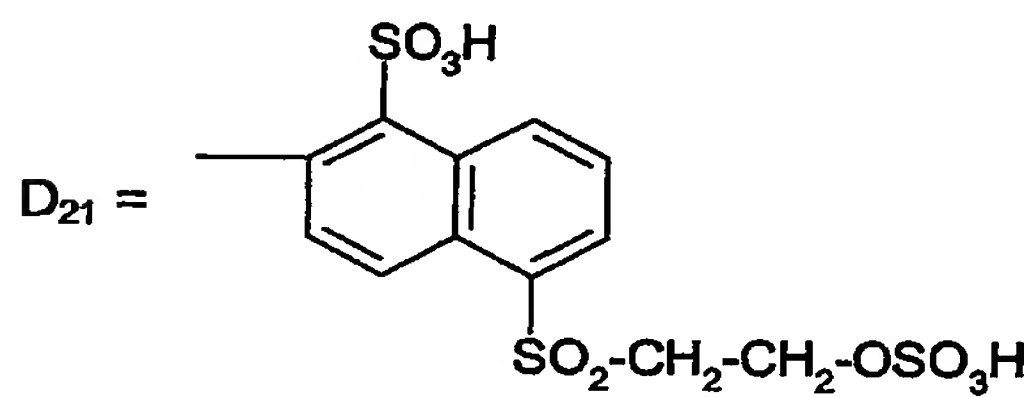
10 D₁₉-NH₂



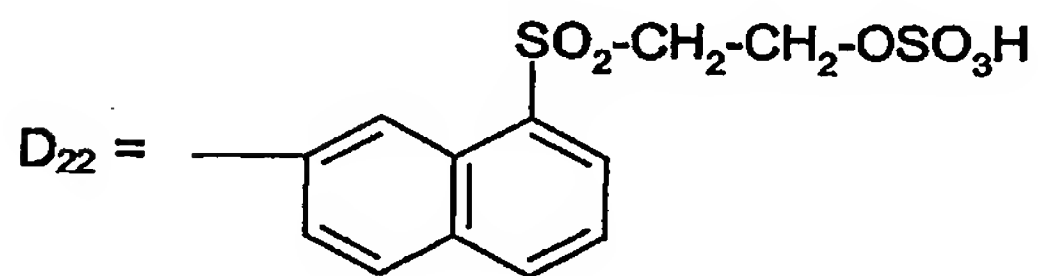
11 D₂₀-NH₂



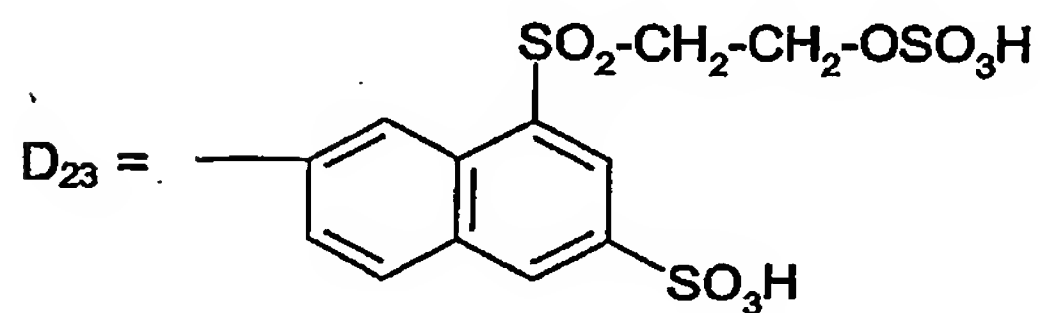
12 D₂₁-NH₂



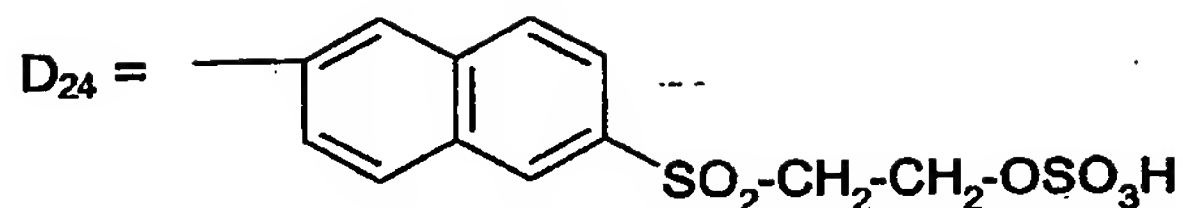
13 D₂₂-NH₂



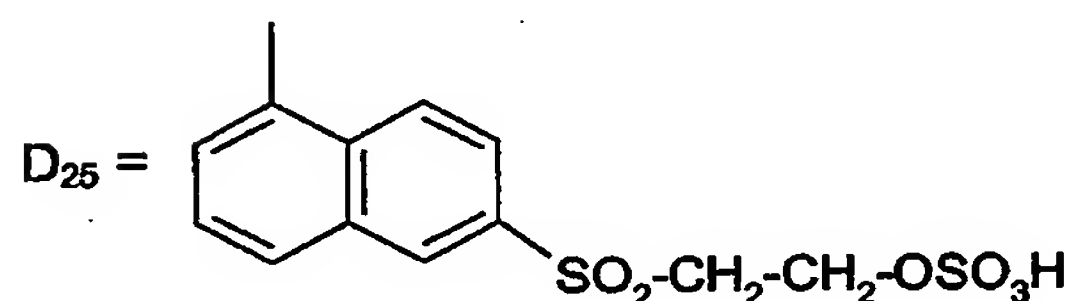
14 D₂₃-NH₂



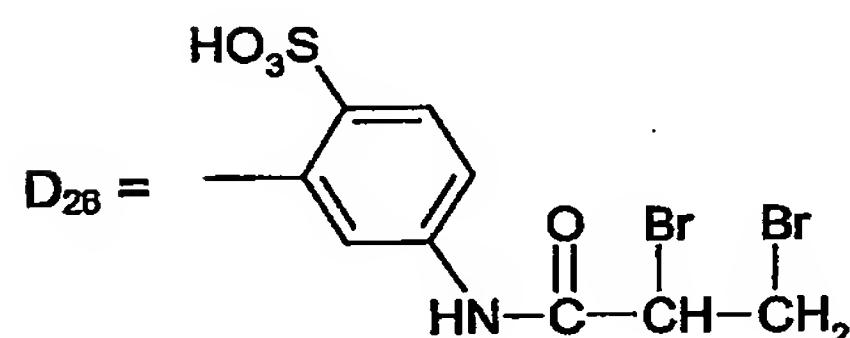
15 D₂₄-NH₂



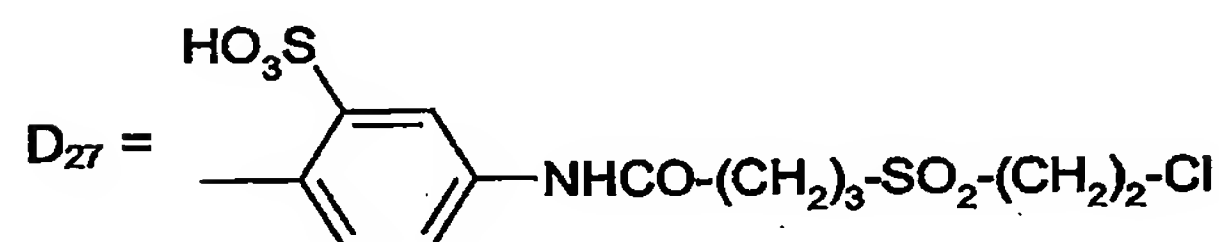
16 D₂₅-NH₂



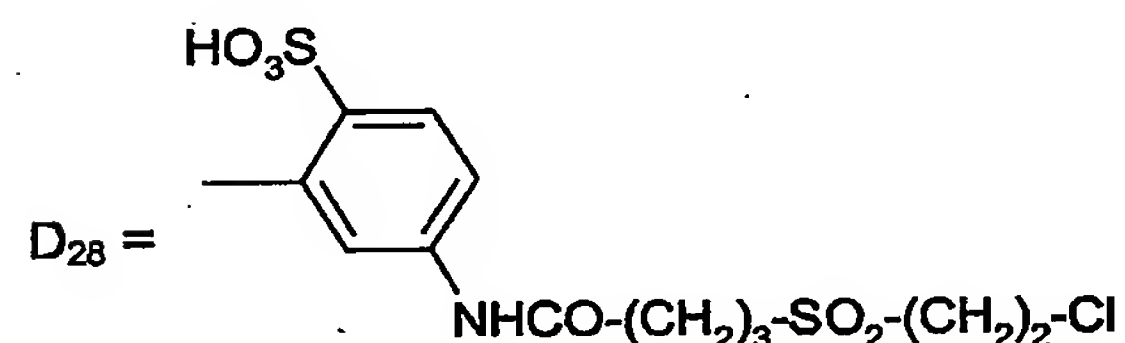
17 D₂₆-NH₂



18 D₂₇-NH₂

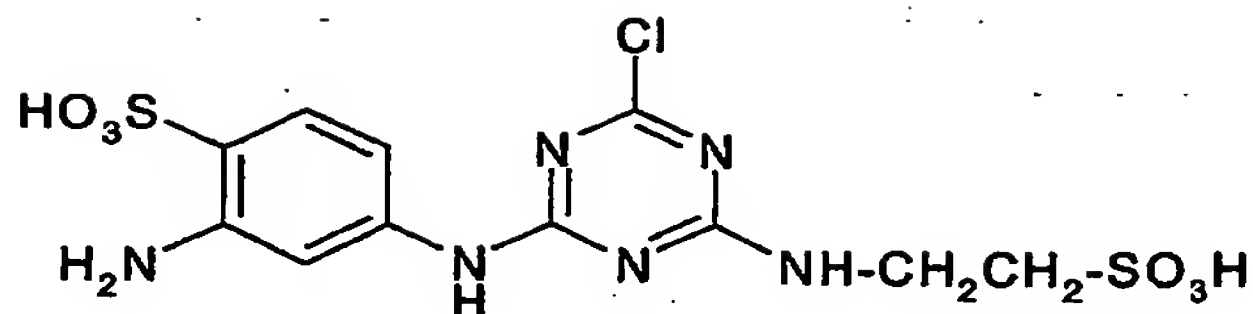


19 D₂₈-NH₂

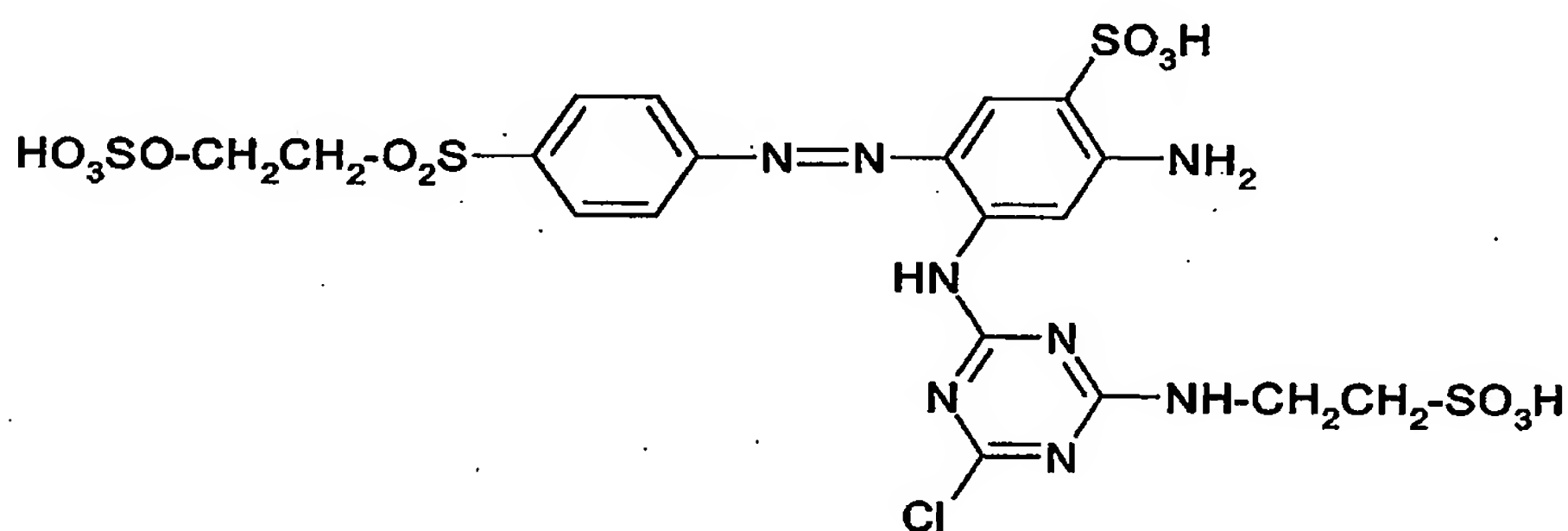


Beispiel 20:

a) 36,9 Teile Cyanurchlorid werden in 150 Teilen Eis/Wasser und wenig eines Netzmittels verrührt. Man lässt bei 0 bis 2°C innerhalb von 40 Minuten eine Lösung aus 25,25 Teilen Taurin in 50 Teilen Wasser zulaufen und kondensiert bei einem pH von 7 bis 8 durch Zutropfen von 2N Natronlauge. Man rührt bei 0 bis 5°C und einem pH von 7 bis 7,5 nach, bis kein Cyanurchlorid mehr nachweisbar ist. Nun gibt man eine neutrale Lösung aus 39,48 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfosäure in 100 Teilen Wasser dazu. Man kondensiert bei einer Temperatur von 5 bis 20°C und hält den pH bei 8 bis 9 unter Zugabe von 2N Natronlauge. Nach beendeter Kondensation wird die Reaktionslösung mit KCl ausgesalzen, abfiltriert und mit konz. KCl-Lösung gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen das Zwischenprodukt der Formel



b) 68 Teile der Verbindung gemäss a) werden in 300 Teilen Wasser angeschlämmt. Nun gibt man bei 0 bis 5°C innerhalb von 10 Minuten das diazotierte Amin aus Beispiel 3 zu, das gemäss Beispiel 1 aus 45 Teilen des Amins der Formel D₁₂-NH₂ hergestellt wird, und hält den pH mit Sodalösung 20% bei 6 bis 8,5. Nach beendeter Kupplung fällt man den gelben Farbstoff mit KCl aus, filtriert die entstandene Suspension ab und trocknet im Vakuum. Man erhält die Monoazoverbindung der Formel



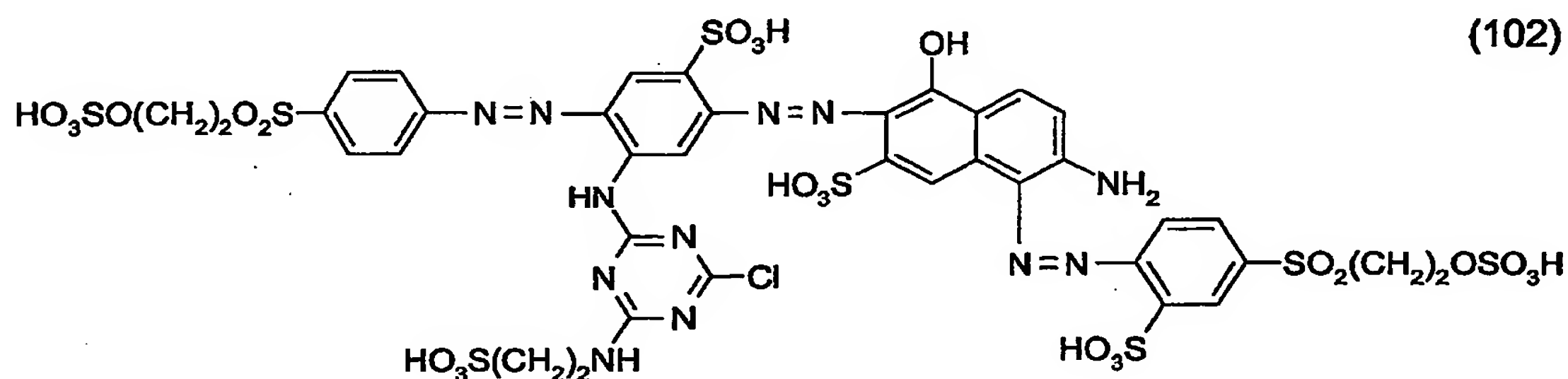
(101)

c) 83 Teile der Verbindung gemäss Beispiel b) werden in 700 Teilen Wasser gelöst und nach üblichem Verfahren mit Natriumnitrit und HCl bei 0 bis 5°C diazotiert.

Beispiel 21:

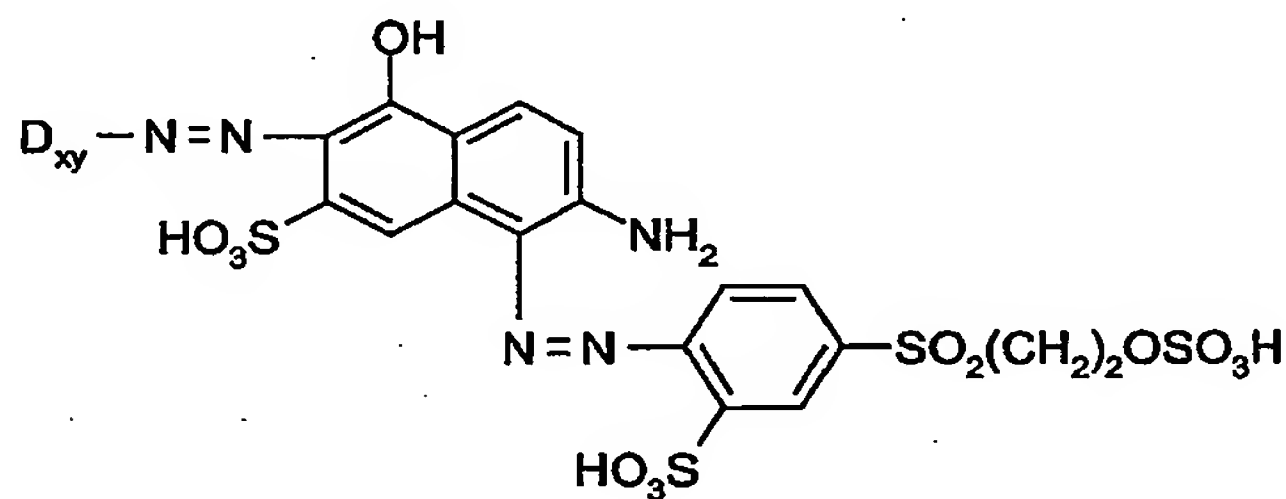
a) Zur gemäss Beispiel 1 erhaltenen sauren Suspension der Diazoverbindung des Amins der Formel D₁₀-NH₂ wird eine Lösung von 21,5 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in 250 Teilen Wasser (pH 7) bei 0 bis 5°C zugetropft. Man lässt anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen und rührt ca. 5 h bis zur vollständigen Kupplung (1. Kupplung). Danach wird das Reaktionsgemisch auf 5 bis 10°C gekühlt, der pH-Wert mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung auf ca. 4,5 erhöht und die gemäss Beispiel 20c) erhaltene Suspension der Diazoverbindung langsam zugetropft, wobei der pH-Wert während des Zutropfens durch Zugabe einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung bei ca. 4,5 und

die Temperatur bei ca. 5°C gehalten wird. Nach dem Zutropfen wird der pH-Wert auf 6 gestellt (2. Kupplung). Nach beendeter Kupplung wird die Farbstofflösung dialytisch von Salz befreit und im Vakuum eingedampft. Man erhält eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel



entspricht, welche Wolle und Cellulose in blau-violettem Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färbt.

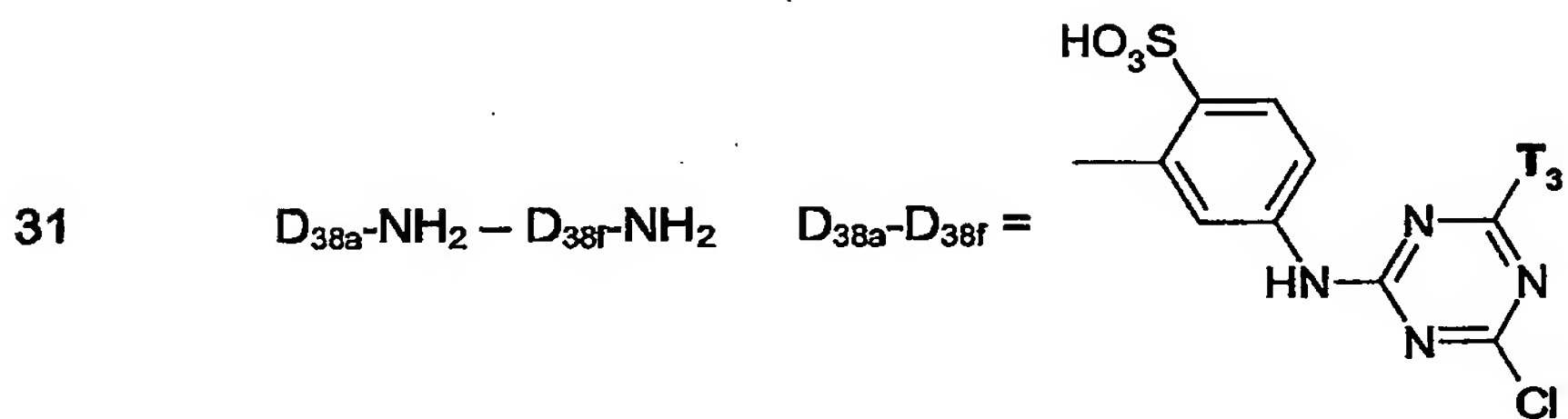
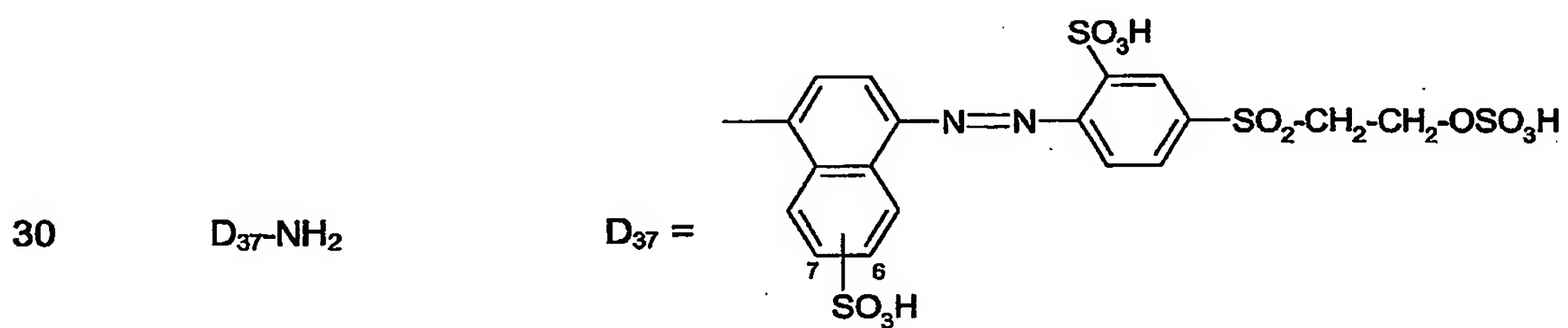
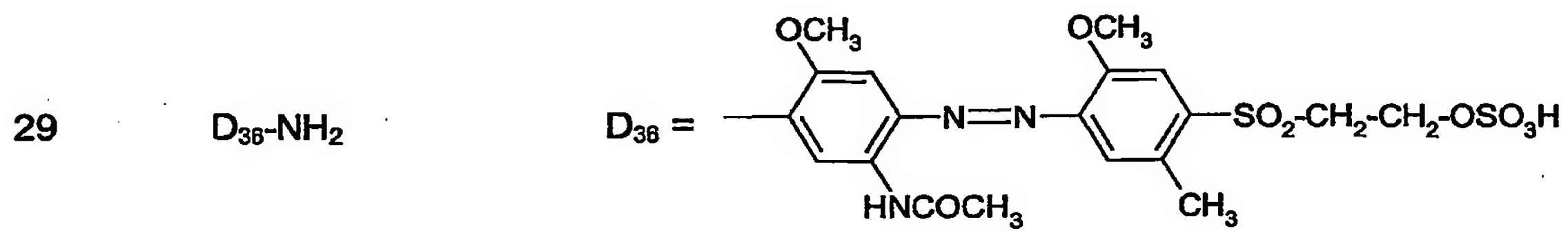
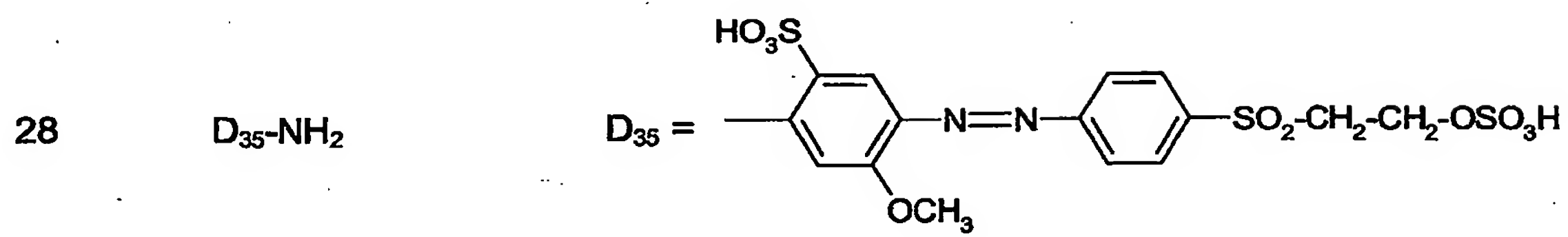
Beispiele 22 bis 33v: Analog der in Beispiel 21 beschriebenen Vorgehensweise lässt sich die Verbindung der allgemeinen Formel



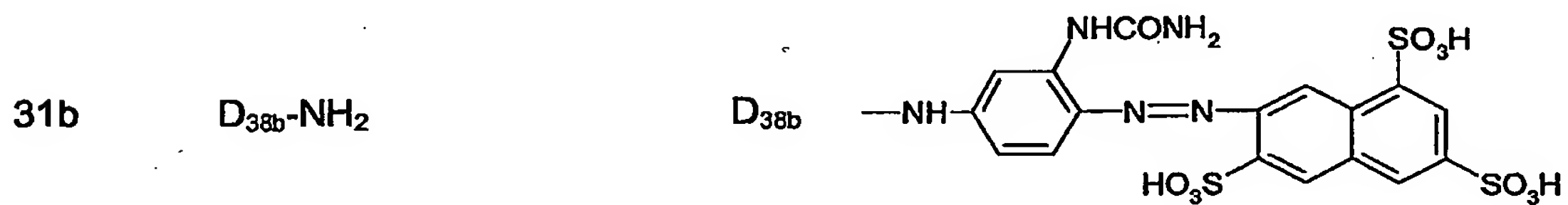
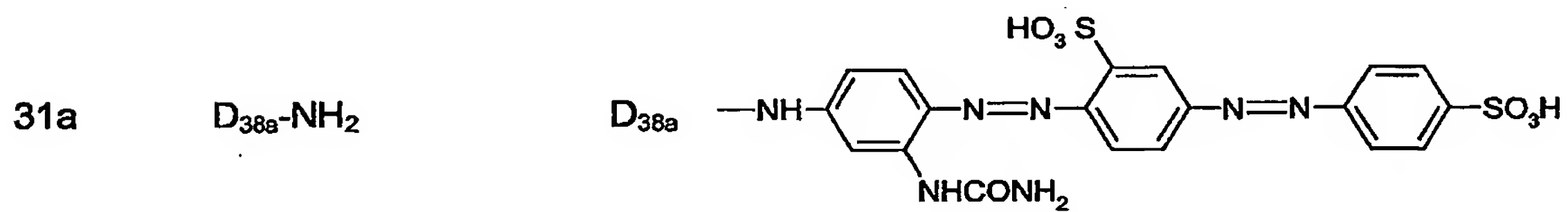
herstellen, wenn man anstelle des Amins der Formel (101) eine äquimolare Menge eines der in der Tabelle 2 genannten Amine der Formel $D_{xy}-NH_2$ verwendet. Die Farbstoffe färben Wolle und Cellulose in rot-, scharlach, blau-violetten-, violetten- oder bordeaux-farbenen Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.

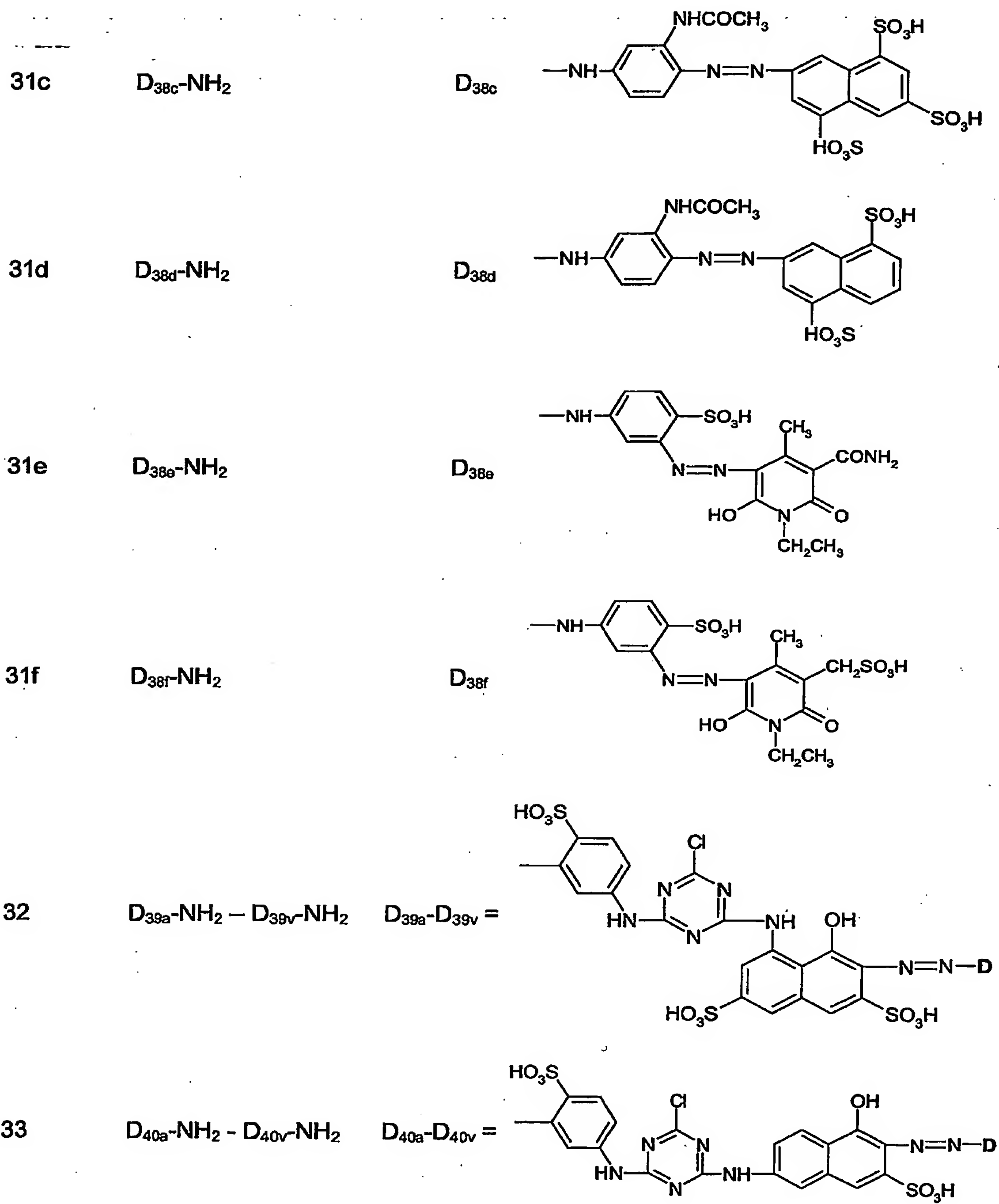
Tabelle 2:

Bsp.	Amin $D_{xy}-NH_2$	D_{xy}
22	$D_{29}-NH_2$	$D_{29} =$
23	$D_{30}-NH_2$	$D_{30} =$
24	$D_{31}-NH_2$	$D_{31} =$
25	$D_{32}-NH_2$	$D_{32} =$
26	$D_{33}-NH_2$	$D_{33} =$
27	$D_{34}-NH_2$	$D_{34} =$



T_3 :

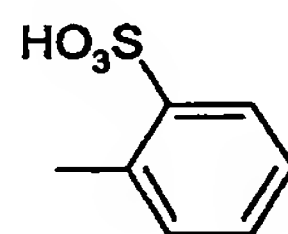




D:

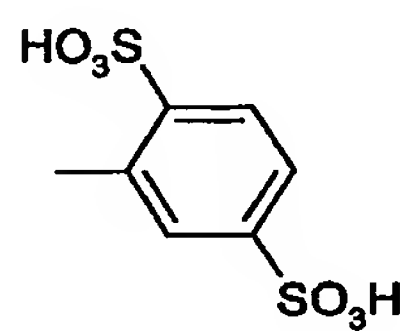
32a/33a D_{39a/40a}-NH₂

D_{39a/40a}



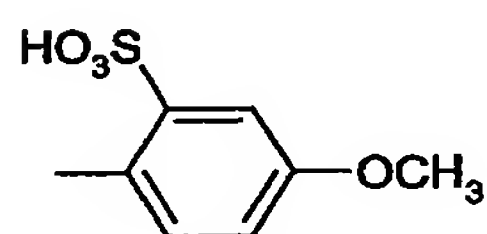
32b/33b D_{39b/40b}-NH₂

D_{39b/40b}



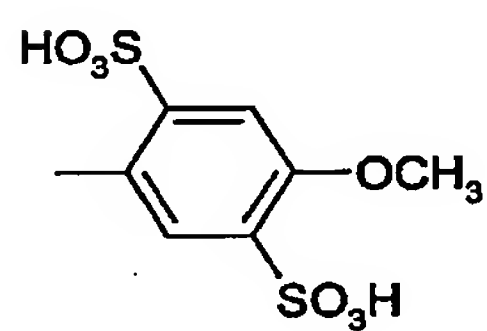
32c/33c D_{39c/40c}-NH₂

D_{39c/40c}



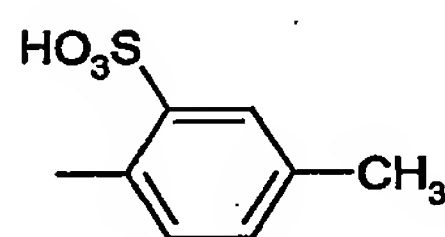
32d/33d D_{39d/40d}-NH₂

D_{39d/40d}



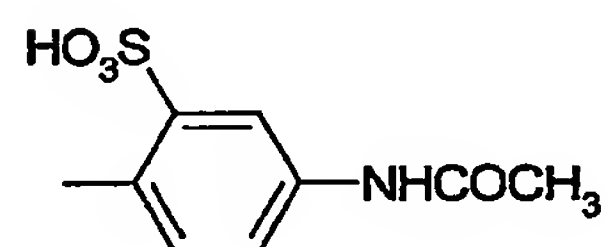
32e/33e D_{39e/40e}-NH₂

D_{39e/40e}



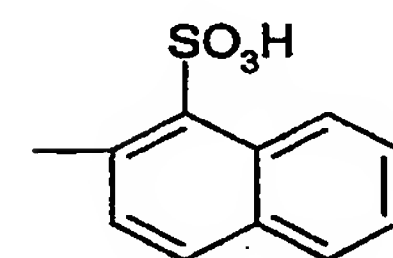
32f/33f D_{39f/40f}-NH₂

D_{39f/40f}



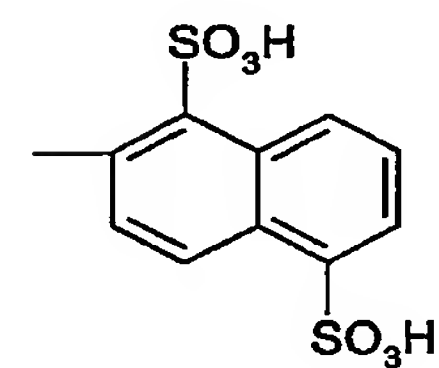
32g/33g D_{39g/40g}-NH₂

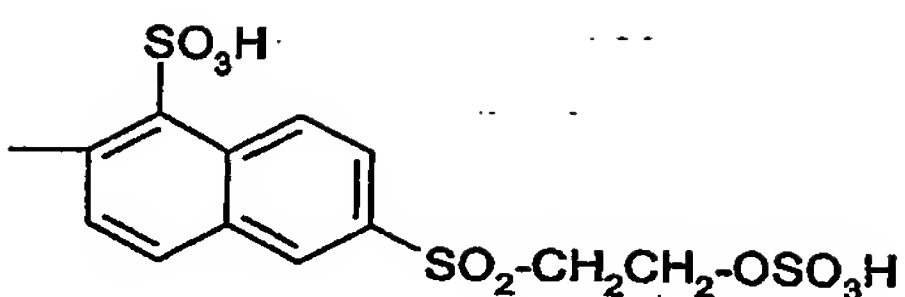
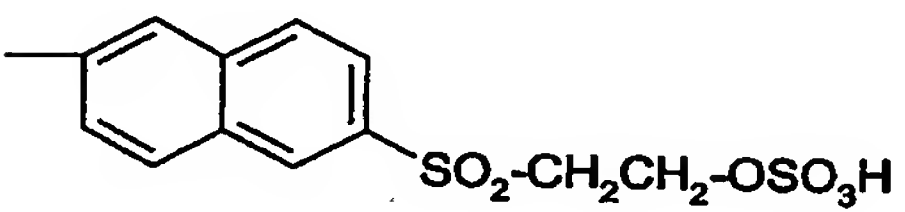
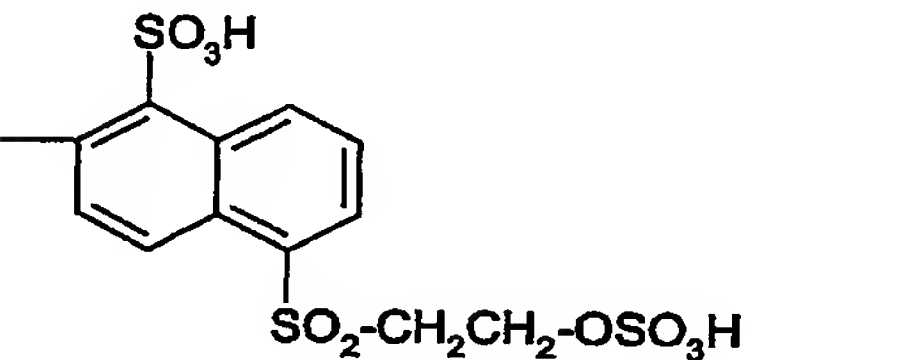
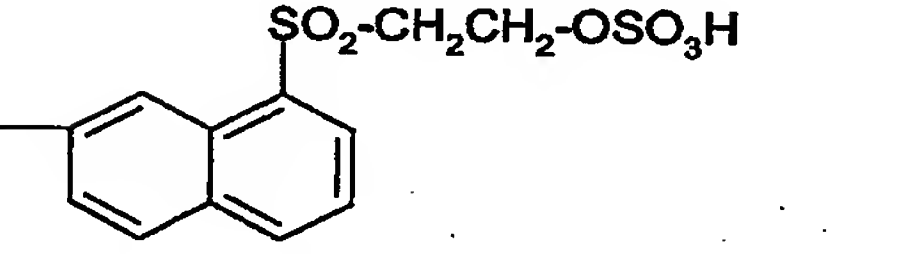
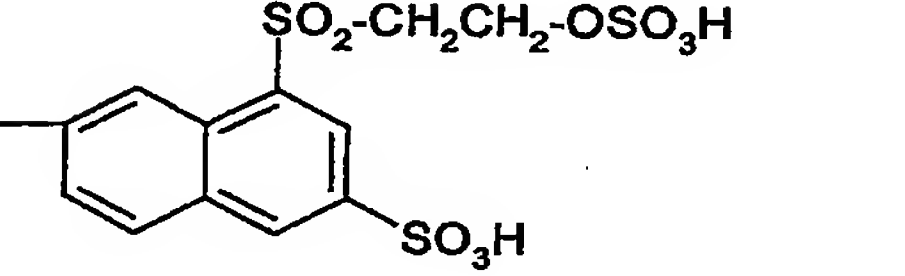
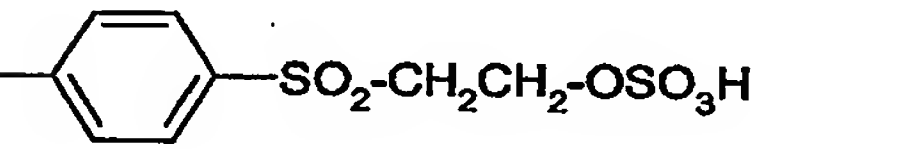
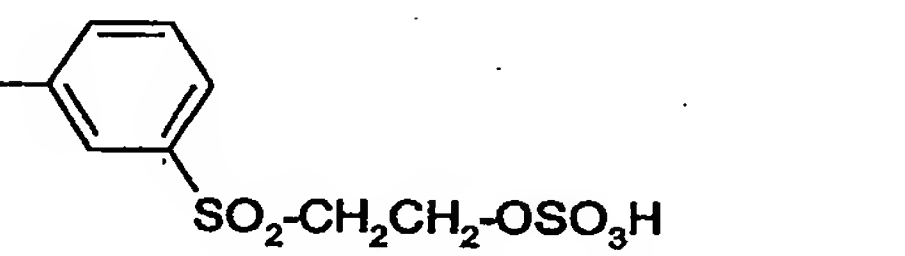
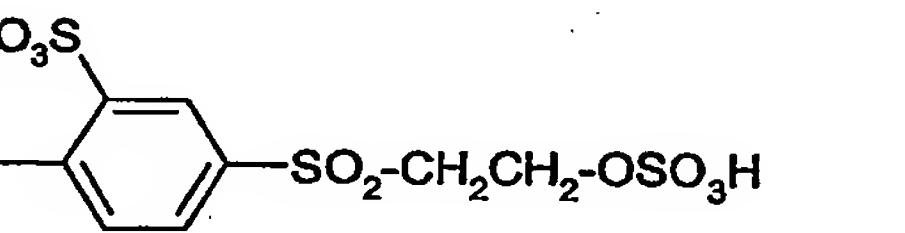
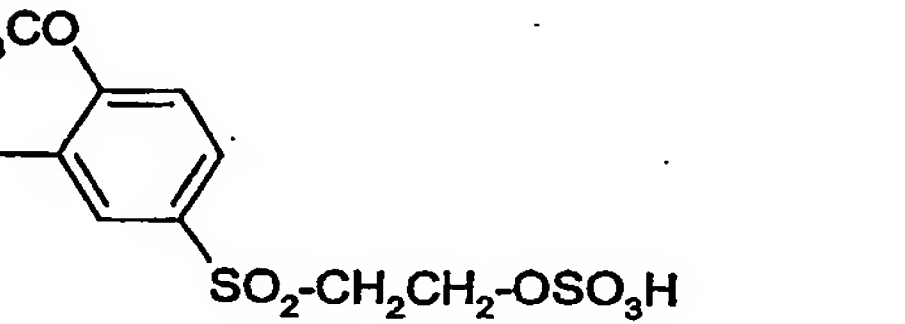
D_{39g/40g}

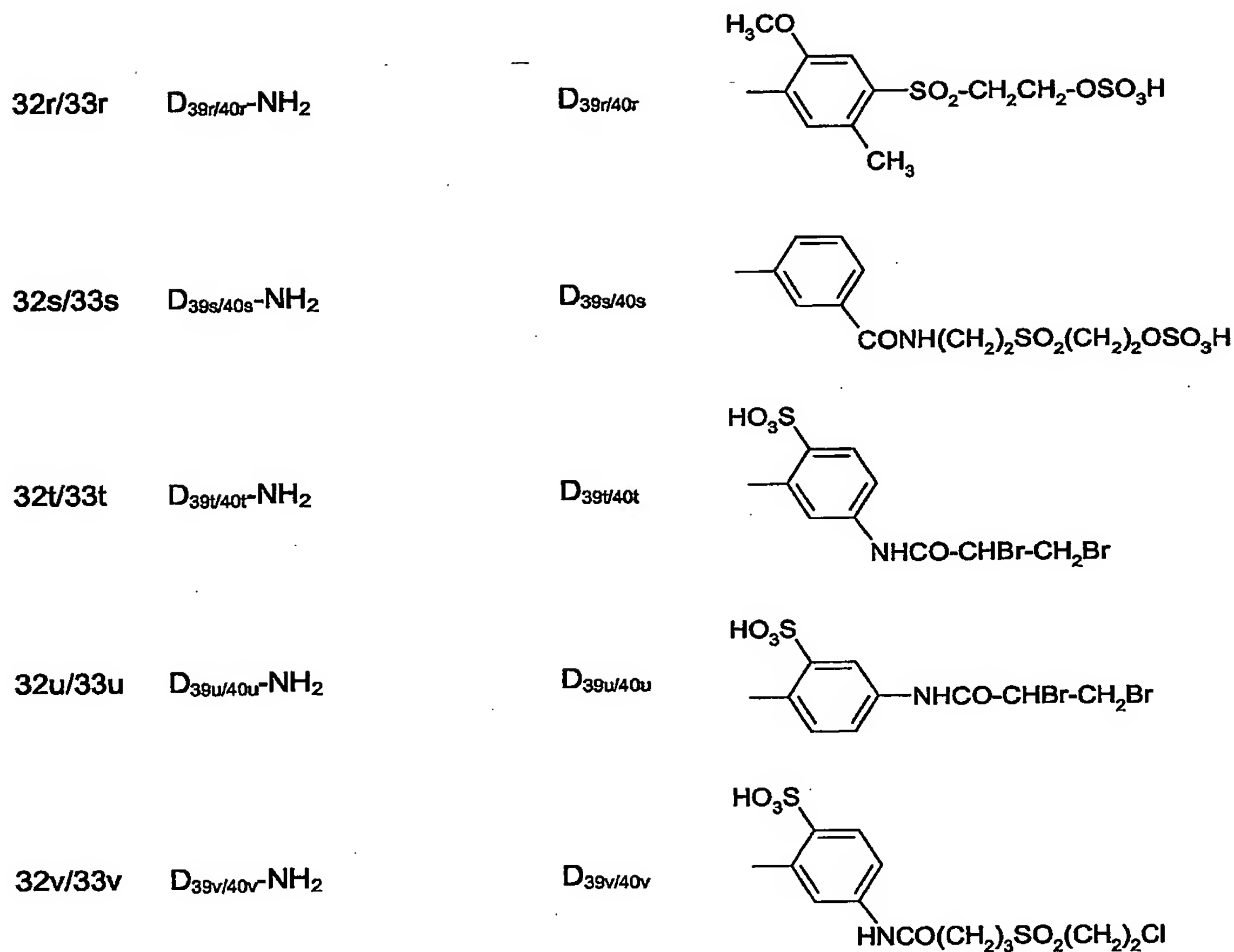


32h/33h D_{39h/40h}-NH₂

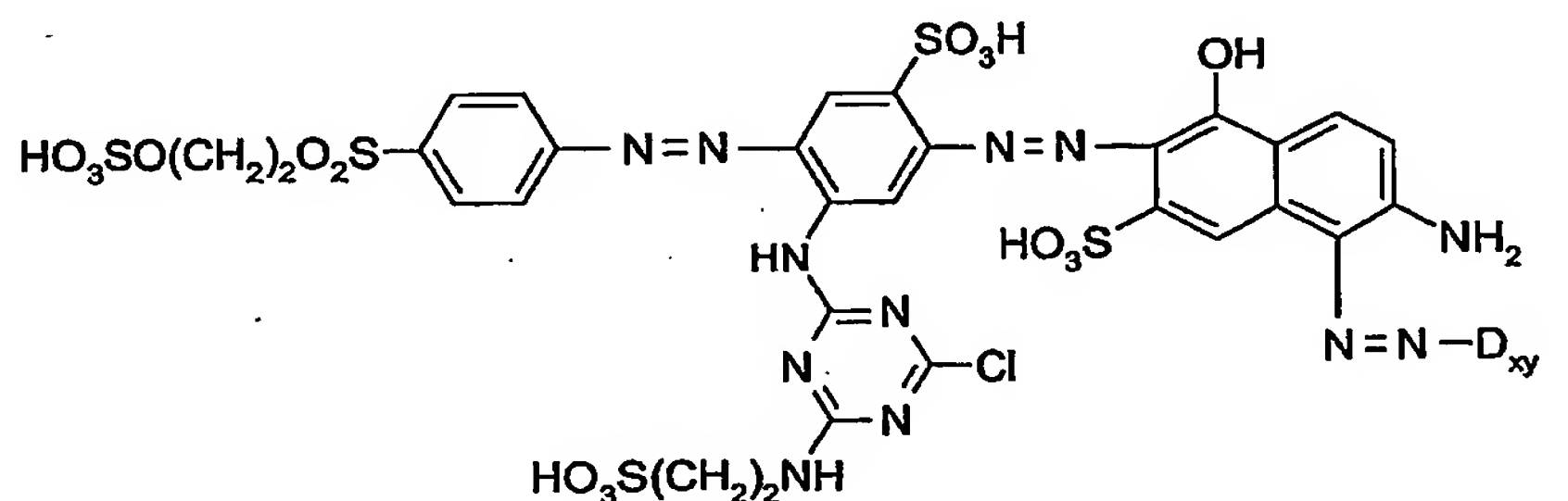
D_{39h/40h}



32i/33i	$D_{39i/40i}-NH_2$	$D_{39i/40i}$	
32j/33j	$D_{39j/40j}-NH_2$	$D_{39j/40j}$	
32k/33k	$D_{39k/40k}-NH_2$	$D_{39k/40k}$	
32l/33l	$D_{39l/40l}-NH_2$	$D_{39l/40l}$	
32m/33m	$D_{39m/40m}-NH_2$	$D_{39m/40m}$	
32n/33n	$D_{39n/40n}-NH_2$	$D_{39n/40n}$	
32o/33o	$D_{39o/40o}-NH_2$	$D_{39o/40o}$	
32p/33p	$D_{39p/40p}-NH_2$	$D_{39p/40p}$	
32q/33q	$D_{39q/40q}-NH_2$	$D_{39q/40q}$	



Beispiele 34 bis 51: Verfährt man wie in Beispiel 21 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der sauren Suspension der Diazoverbindung des Amins der Formel $D_{10}-NH_2$ eine äquimolare Menge der Diazoverbindung des Amins der Formel $D_{xy}-NH_2$, so erhält man den Farbstoff der Formel

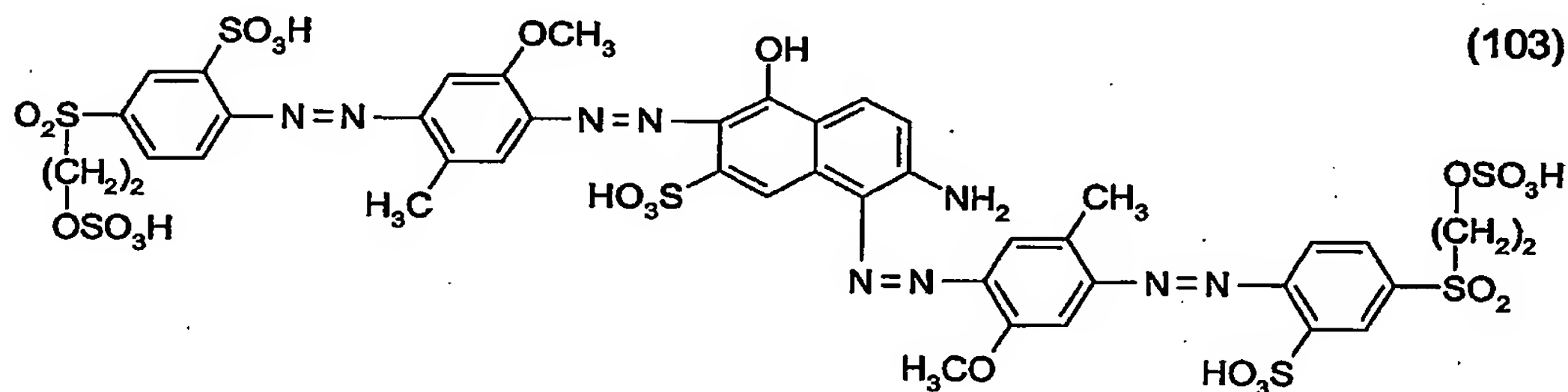


wobei D_{xy} jeweils dem in Tabelle 3 aufgeführten Rest entspricht und diesem Rest die in Tabelle 1 genannte Bedeutung zukommt. Die Farbstoffe färben Wolle und Cellulose in blau-violetten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.

Tabelle 3:

Bsp.	D_{xy}	Bsp.	D_{xy}	Bsp.	D_{xy}
34	D_{11}	40	D_{17}	46	D_{23}
35	D_{12}	41	D_{18}	47	D_{24}
36	D_{13}	42	D_{19}	48	D_{25}
37	D_{14}	43	D_{20}	49	D_{26}
38	D_{15}	44	D_{21}	50	D_{27}
39	D_{16}	45	D_{22}	51	D_{28}

Beispiel 52: Analog der in Beispiel 21 beschriebenen Vorgehensweise lässt sich die Verbindung der Formel



herstellen, die Wolle und Cellulose in einem dunkelblauen Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färbt..

Färbevorschrift I

In 1500 Teile eines Färbebads, welches 45 g/l Natriumchlorid und 2 Teile des gemäss Beispiel 21 erhaltenen Reaktivfarbstoffs enthält, geht man bei 60°C mit 100 Teilen Baumwollgewebe ein. Nach 45 Minuten bei 60°C werden 20 g/l kalziniertes Soda zugegeben. Man färbt weitere 45 Minuten bei dieser Temperatur. Danach wird die gefärbte

Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift; nochmals gespült und getrocknet.

Alternativ zur angegebenen Vorschrift kann anstatt bei 60°C auch bei 80°C gefärbt werden.

Färbevorschrift II

Es werden 0,1 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 21 in 200 Teilen Wasser gelöst und 0,5 Teile Natriumsulfat, 0,1 Teile eines Egalisierhilfsmittels (basierend auf dem Kondensationsprodukt aus einem höheren aliphatischen Amin und Ethylenoxid) sowie 0,5 Teile Natriumacetat zugegeben. Dann wird der pH mit Essigsäure (80%) auf einen Wert von 5,5 gestellt. Das Färbebad wird 10 Minuten auf 50°C erwärmt und es werden dann 10 Teile eines Wollgewebes zugegeben. Man erwärmt innerhalb von ca. 50 Minuten auf eine Temperatur von 100°C und färbt 60 Minuten bei dieser Temperatur. Danach lässt man auf 90°C abkühlen und entnimmt das Färbegut. Das Wollgewebe wird mit warmem und kaltem Wasser gewaschen, anschliessend geschleudert und getrocknet.

Druckvorschrift I

3 Teile des gemäss Beispiel 21 erhaltenen Farbstoffs werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 50 Teile 5 %-ige Natriumalginatverdickung, 27,8 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfon-saures Natrium sowie 1,2 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

Druckvorschrift II

(a) Mercerisiertes Baumwoll-Satin wird mit einer Flotte, enthaltend 30 g/l Natriumcarbonat und 50 g/l Harnstoff, foulardiert (Flottenaufnahme 70%) und getrocknet.

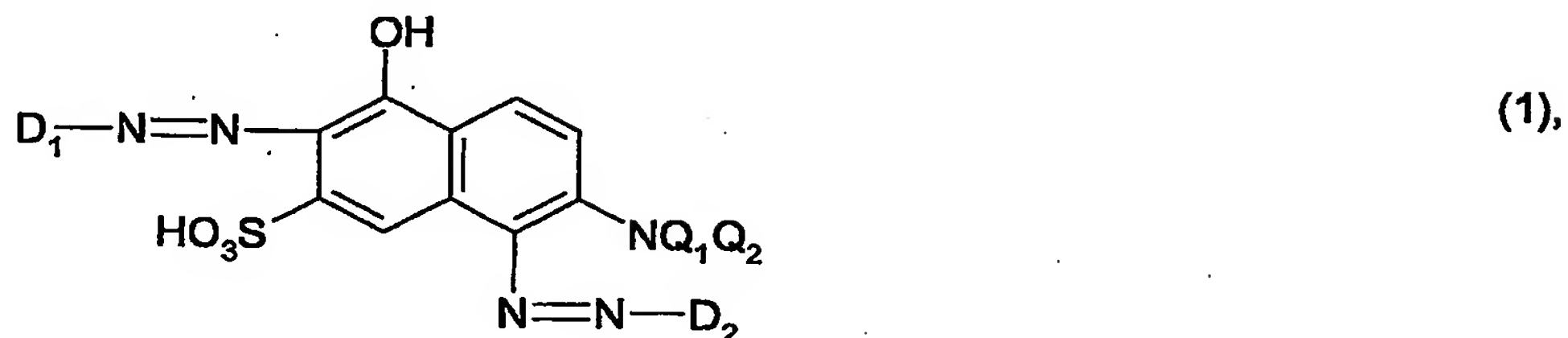
(b) Auf das gemäss Schritt (a) vorbehandelte Baumwoll-Satin wird eine wässrige Tinte, enthaltend

- 10 Gew.-% des Reaktivfarbstoffs gemäss Beispiel 21,
- 20 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und
- 70 Gew.-% Wasser

mit einem Drop-on-Demand Inkjet-Kopf (Bubble Jet) aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet und 8 Minuten bei 102°C im Sattdampf fixiert, kalt gespült; kochend ausgewaschen, nochmals gespült und getrocknet.

Patentansprüche:

1. Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl sind,

D_1 den Rest einer Diazokomponente bedeutet, die ihrerseits ein Mono- oder Disazofarbstoff ist oder diesen enthält,

D_2 die Bedeutung von D_1 hat oder für einen Rest der Formel



steht, worin

$(Q_3)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy und Sulfo steht und

Z_1 ein Rest der Formel

$-SO_2-Y$ (3a),

$-NH-CO-(CH_2)_m-SO_2-Y$ (3b),

$-CONH-(CH_2)_n-SO_2-Y$ (3c),

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$ (3d) oder

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (3e)

ist,

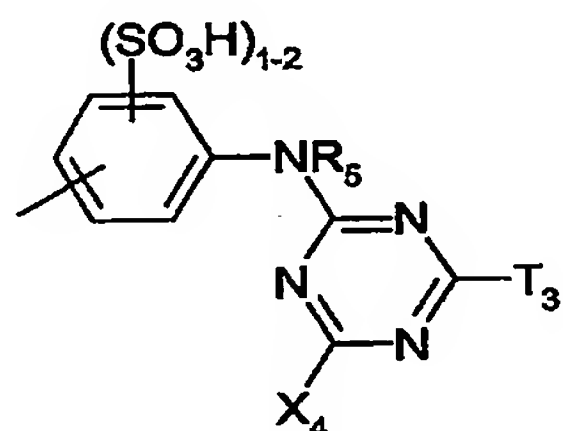
Y Vinyl oder einen Rest $-CH_2-CH_2-U$ bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

m und n unabhängig voneinander die Zahlen 2, 3 oder 4 sind, und Hal Halogen ist.

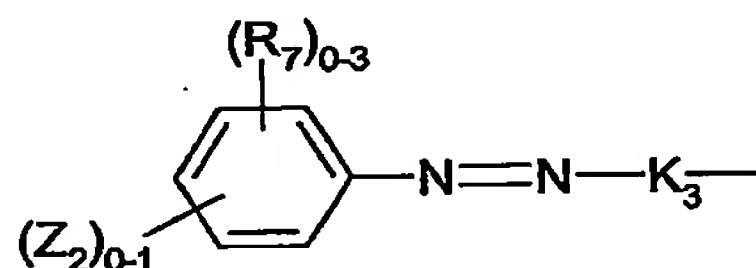
2. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Q_1 und Q_2 Wasserstoff bedeuten.

3. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ ist.

4. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass D₁ einem Rest der Formel (5) oder (11)



(5) oder



(11),

entspricht, worin

R_5 Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist,

$(R_7)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoylamino, Carboxy und Sulfo steht,

X_4 Fluor oder Chlor bedeutet,

Z_2 für einen faserreaktiven Rest der oben genannten Formel

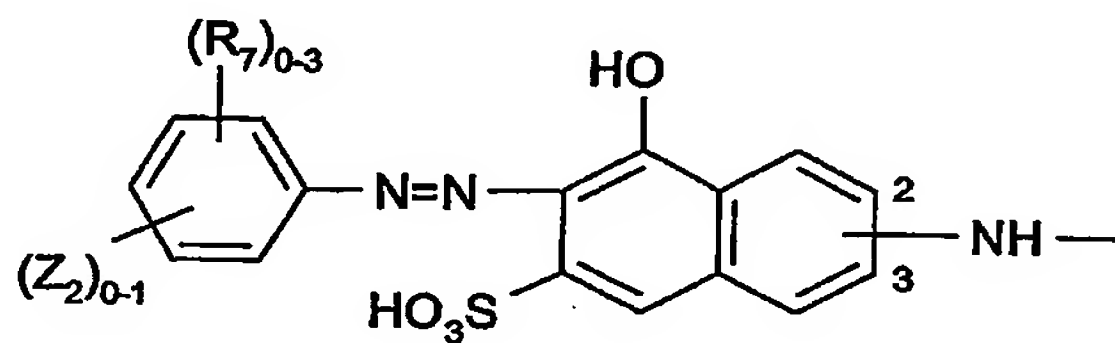
-SO₂-Y

(3a),

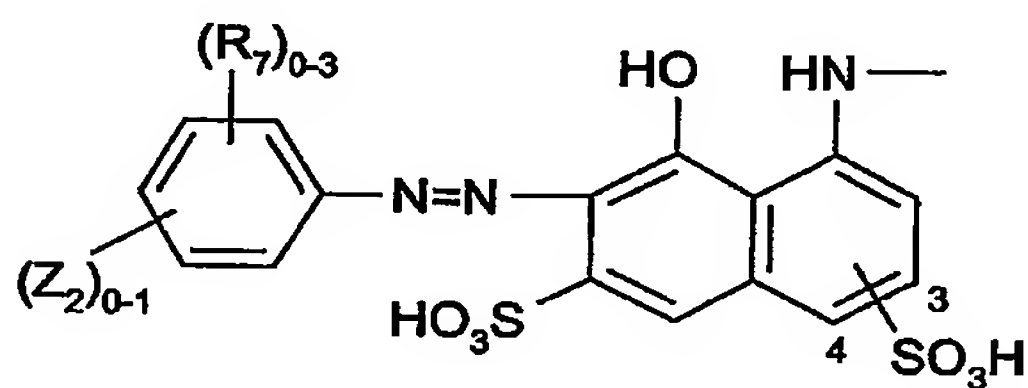
steht, worin

Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl ist,

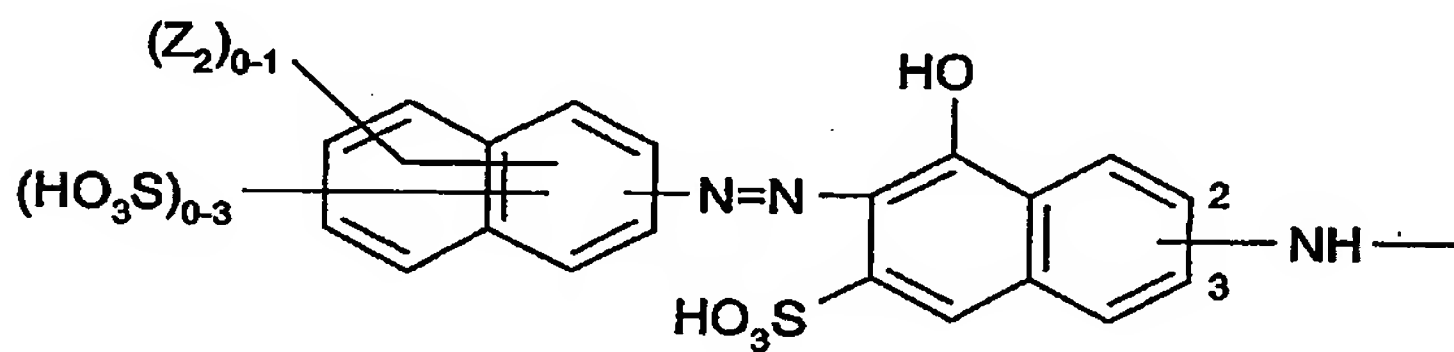
T₃ einen Rest der Formel



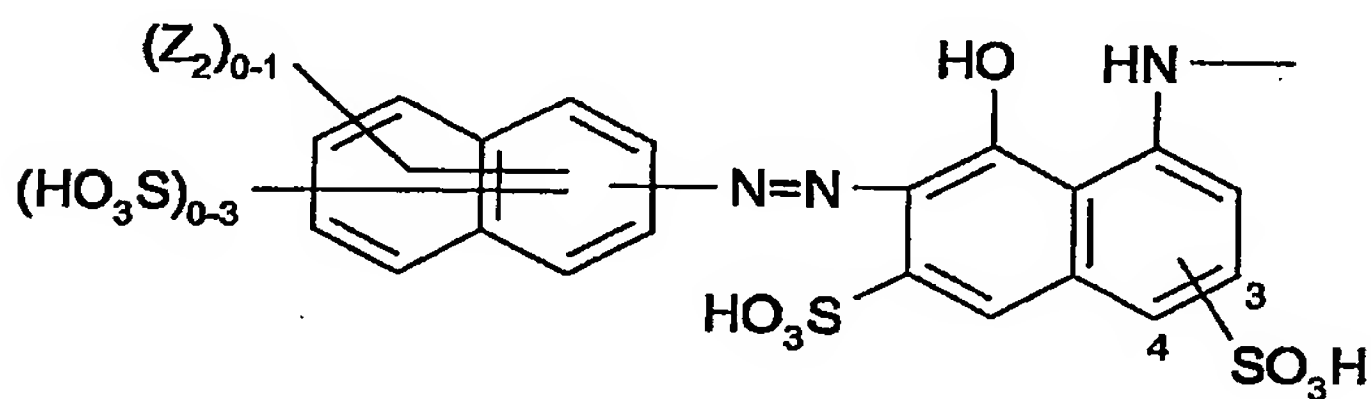
(8a),



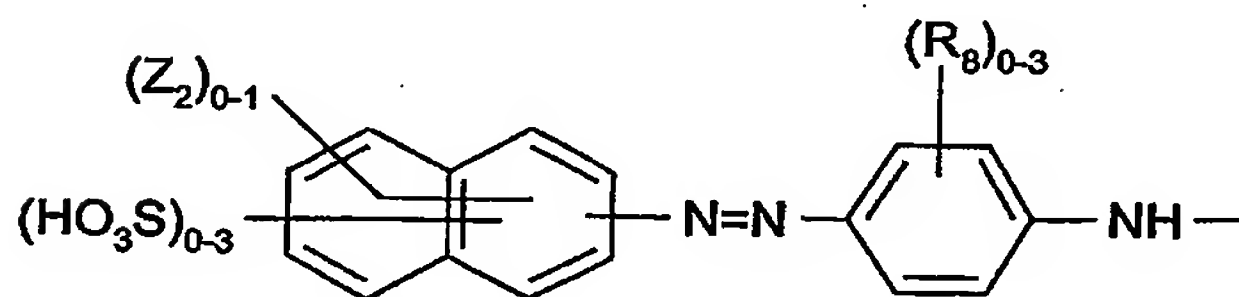
(8b),



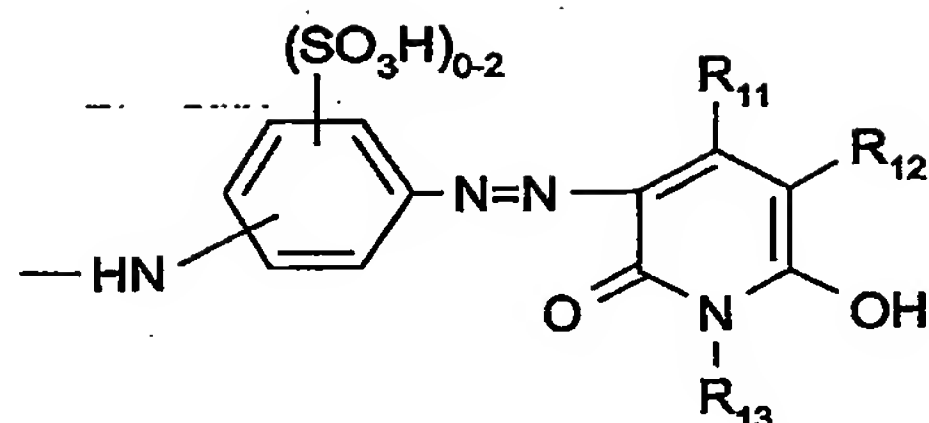
(8d),



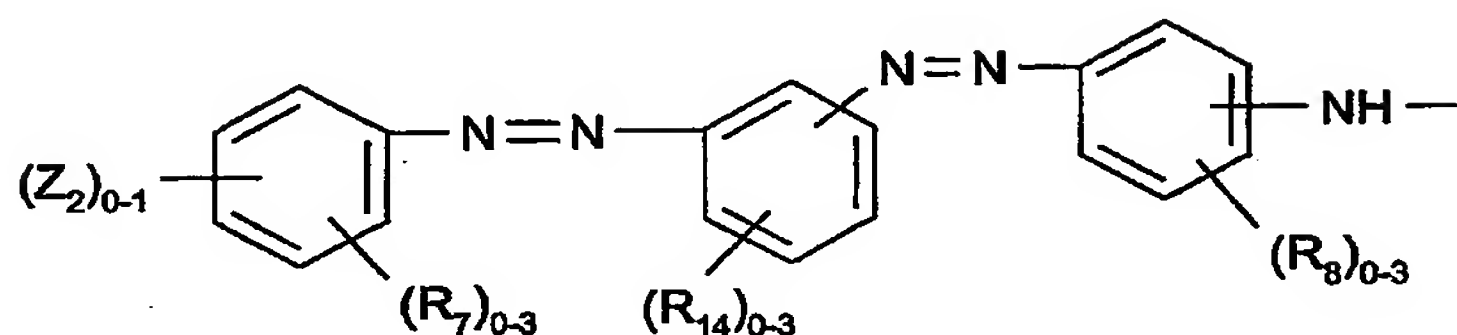
(8e),



(8f),



(8k) oder



(8m)

bedeutet, worin

$(R_7)_{0-3}$ die oben angegebene Bedeutung hat,

$(R_8)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonylamino und Sulfo steht,

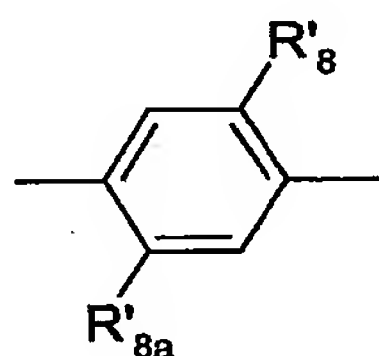
R_{11} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl ist,

R_{12} Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl bedeutet,

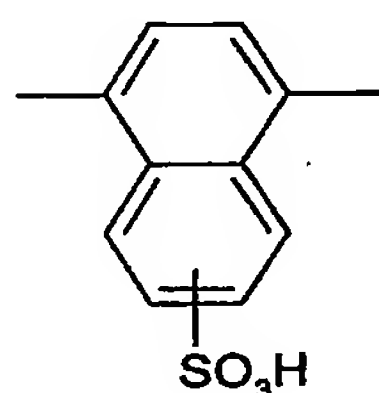
$(R_{14})_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo steht, und für

Z_2 die oben angegebene Bedeutung gilt,

K_3 für den Rest einer Kupplungskomponente der Formel



(12a) oder

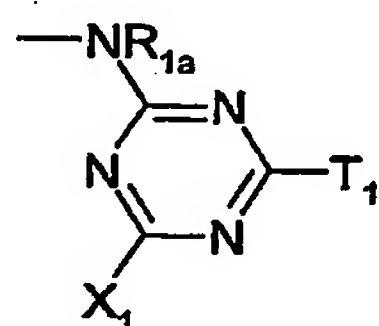


(12b)

steht, worin

R'_8 Wasserstoff, Sulfo oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy ist, und

R'_{8a} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder einen Rest der Formel



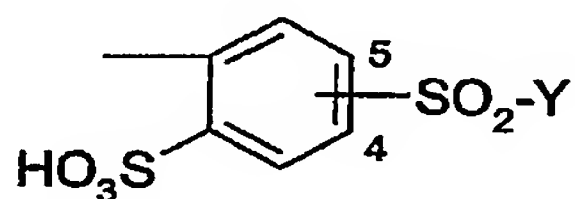
(3f)

steht, worin

R_{1a} Wasserstoff ist,

T_1 Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise am Phenylring substituiertes N- C_1 - C_4 -Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino bedeutet, und X_1 Chlor ist.

5. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass D_2 einen Rest der Formel



(2aa)

bedeutet, worin

Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl ist.

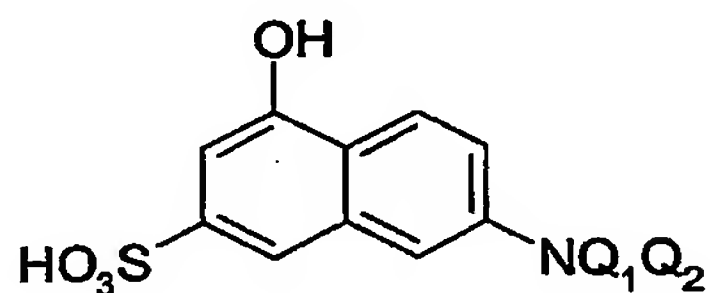
6. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

(i) etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel



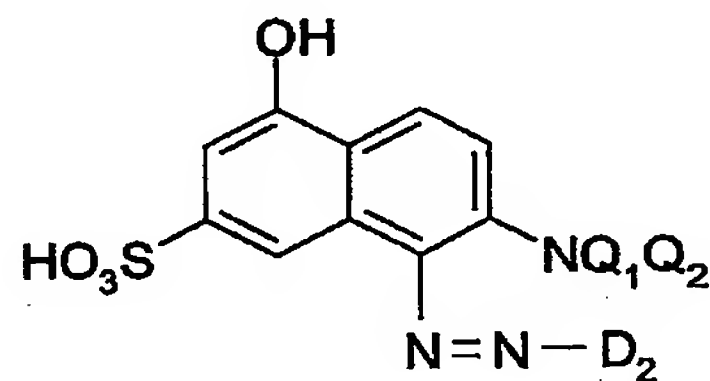
(13)

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa einem Moläquivalent einer Verbindung der Formel



(14)

zur Verbindung der Formel



(15a)

umsetzt; und

(ii) etwa ein Moläquivalent eines Amins der Formel



(16)

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa einem Moläquivalent der gemäss (i) erhaltenen Verbindung der Formel (15a) zu einer Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1 umgesetzt, worin für D_1 , D_2 , Q_1 und Q_2 jeweils die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen gelten.

7. Verwendung von Reaktivfarbstoffen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 oder die gemäss Anspruch 6 hergestellten Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

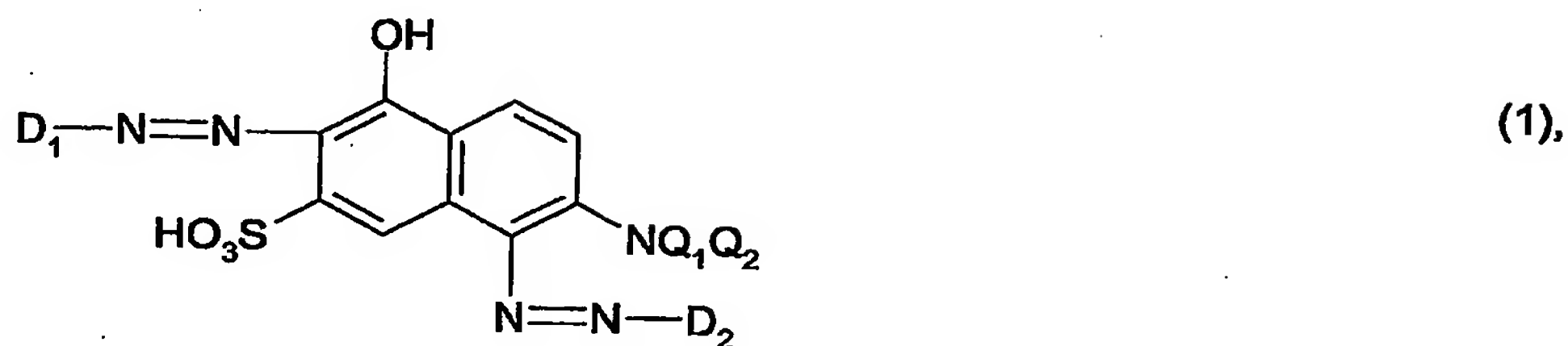
8. Verwendung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

9. Wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Reaktivfarbstoff der Formel (1) gemäss Anspruch 1 enthalten.

10. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien, Papier oder Kunststoff-Folien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Tinte gemäss Anspruch 9 verwendet.

Zusammenfassung

Reaktivfarbstoffe der Formel

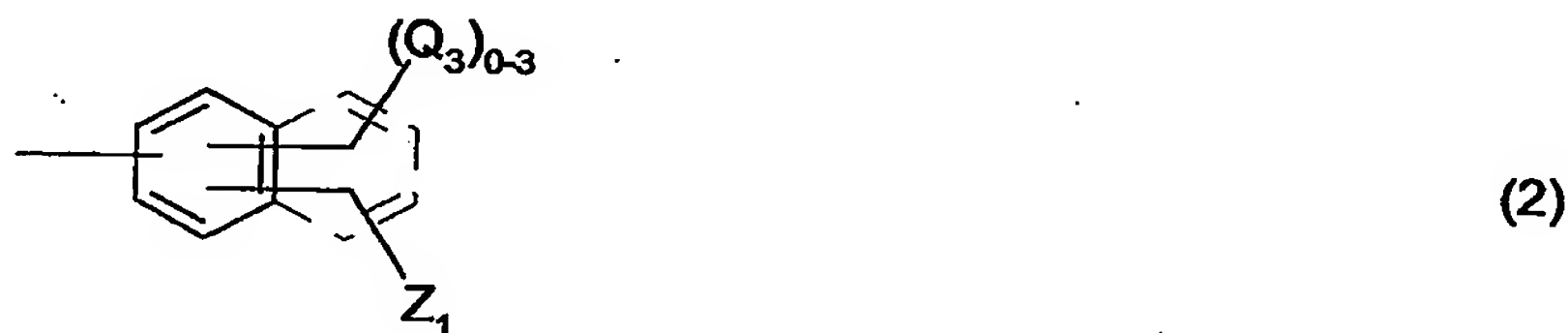


worin

Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl sind,

D_1 den Rest einer Diazokomponente bedeutet, die ihrerseits ein Mono- oder Disazofarbstoff ist oder diesen enthält,

D_2 die Bedeutung von D_1 hat oder für einen Rest der Formel



steht, worin

$(Q_3)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy und Sulfo steht und

Z_1 ein Rest der Formel

- SO_2 -Y (3a),
- NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Y (3b),
- CONH-(CH₂)_n-SO₂-Y (3c),
- NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (3d) oder
- NH-CO-C(Hal)=CH₂ (3e)

ist,

Y Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, m und n unabhängig voneinander die Zahlen 2, 3 oder 4 sind, und

Hal Halogen ist,

eignen sich zum Färben cellulosischer oder amidgruppenhaltiger Fasermaterialien.

PATENT COOPERATION TREATY

10/592,974
PCT/EP2005/051044

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 01 September 2005 (01.09.2005)	To: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. Patent Department Klybeckstrasse 141 CH-4057 Basel SUISSE	
Applicant's or agent's file reference 4-23032		IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2005/051044		International filing date (day/month/year) 09 March 2005 (09.03.2005)
International publication date (day/month/year)		Priority date (day/month/year) 19 March 2004 (19.03.2004)
Applicant CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. et al		

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 March 2004 (19.03.2004)	04101144.6	EP	11 April 2005 (11.04.2005)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Hélène CAMPIN (Fax 338 8970) Facsimile No. (41-22) 338.89.70 Telephone No. +41 22 338 9716
---	---